

QC
A613 *Cop. 2* MAY 29 1931
5. FOLGE, 1931, BAND 9, HEFT 4

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 401. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Im Jahre 1931 erscheinen die Bände 8, 9 und 10 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 7. Mai 1931.

Inhalt

	Seite
Günter Braunsfurth-Berlin, Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten. (Mit 27 Figuren)	385
J. J. Sommer-München, Beiträge zur Stabilität elektrischer Stromkreise insbesondere von Wechselstromkreisen. (Mit 22 Figuren)	419
E. Rupp-Berlin-Reinickendorf, Über die Gültigkeit der de Broglie-schen Beziehung für sehr schnelle Elektronen (220 kV). (Mit 3 Figuren)	458
Max Trautz-Heidelberg, Über wahrscheinliche Werte von C_v für Wasserdampf, Ammoniak, Methan und höhere Paraffine. (Mit 1 Figur)	465
W. Heuse u. J. Otto-Berlin-Charlottenburg: Eine neue gasthermometrische Bestimmung von Fixpunkten unterhalb 0° in Verbindung mit Tensions- und Widerstandsthermometern. (Mit 2 Figuren)	486
G. I. Pokrowski-Moskau, Zur Theorie der möglichen Wirkung von Strahlung auf Atomkerne. (Mit 2 Figuren)	505

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grilneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **drukfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.



ge
st
ge
ha
im
da
un
all

sch
sic
Wi
Le

sch

Bei
und
ziel
ver
Fäl
hän

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1931, BAND 9, HEFT 4

Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten¹⁾

Von Günter Braunsfurth

(Mit 27 Figuren)

1. Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten weist gewisse Anomalien auf, die schon seit geraumer Zeit Gegenstand physikalischer Untersuchungen sind, ohne daß es bisher gelungen ist, alle Unklarheiten restlos zu beseitigen. Dieses hat seine Ursache in dem Umstande, daß die Messungen nicht immer unter so definierten Bedingungen²⁾ ausgeführt wurden, daß ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Autoren untereinander möglich gewesen wäre, fernerhin aber noch nicht alle Anomalien als solche beschrieben worden sind.

Das Problem der elektrischen Leitfähigkeit dünner Metallschichten, soweit es im Rahmen dieser Arbeit liegt, konzentriert sich im wesentlichen auf zwei Größen: 1. den spezifischen Widerstand, 2. den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit.

Der spezifische Widerstand s ist definiert durch das Ohm-sche Gesetz bzw. die Gleichung:

$$w = s \cdot \frac{l}{q}.$$

Bei massiven, reinen Metallen ist er eine Materialkonstante und steht mit der Temperatur in eindeutiger funktionaler Beziehung. Bei Legierungen ist er eine Funktion des Mengenverhältnisses der einzelnen Komponenten und in gewissen Fällen und Temperaturbereichen von der Temperatur unabhängig.

1) Auszug aus der Berliner Dissertation, 1931.

2) Näheres hierüber findet sich in der Dissertation.

Die zweite Größe, der Temperaturkoeffizient, ist definiert durch die Beziehung:

$$\alpha = \frac{1}{w} \cdot \frac{d w}{d t} (w = \text{Widerstand}, t = \text{Temperatur}).$$

Bei massiven Metallen ist der Temperaturkoeffizient eine Funktion der Temperatur selber, ferner aber weitgehend abhängig vom Material, seiner Reinheit bzw. Legierungszusammensetzung. Bei reinen Metallen ist der Temperaturkoeffizient stets positiv und hat durchgehend für einen Temperaturunterschied von 100° C, bei Zimmertemperatur rund den Absolutwert von 40 Proz. Für Legierungen ist der Temperaturkoeffizient stets kleiner als irgendein Wert seiner reinen Komponenten. Bei binären Legierungssystemen ist der Temperaturkoeffizient stets positiv, kommt aber dem Wert Null bis auf wenige Promille nahe. Mit Hilfe der Matthiessenregel¹⁾ kann der Temperaturkoeffizient berechnet werden aus dem spezifischen Widerstand und dem Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten. Bei ternären Systemen kann der Temperaturkoeffizient auch absolut Null werden und sogar negative Werte annehmen, wie sie sonst nur bei Flüssigkeiten, chemischen Verbindungen und Metalloiden beobachtet werden.

Dieser in kurzen Zügen angeführte Tatsachenkomplex kann als das Charakteristikum „normaler“ Leitfähigkeit bezeichnet werden. Alle Abweichungen von dieser Norm wollen wir als „Anomalien“ der elektrischen Leitfähigkeit bezeichnen.

In der vorliegenden Arbeit, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. A. Wehnelt unternahm, sollte die Frage untersucht werden, inwiefern dünne Schichten von reinen Metallen bzw. ihren Legierungen für die Herstellung hochohmiger Widerstände geeignet sind.

Die Brauchbarkeit elektrischer Widerstände hängt im wesentlichen davon ab, ob der Temperaturkoeffizient des Widerstandes Null gemacht werden kann. Nun geht aus den Beobachtungen früherer Autoren²⁾ hervor, daß an dünnen

1) Vgl. Gürtler, Metallographie g. (2,2). S. 256. 1925; E. Grüneisen, Hdb. d. Phys. **13**. S. 7.

2) G. Vincent, Ann. phys. chim. **19**. S. 421. 1900; Moreau, Journ. phys. (3) **10**. S. 478. 1901; Patterson, Phil. Mag. (6) **4**. S. 652. 1902; Kohlschütter, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik S. 355. 1912; Houllevigue, Compt. rend. **148**. S. 1320. 1909; **150**. S. 1237.

Metallschichten der Temperaturkoeffizient stark vermindert bzw. negativ ist. Es muß also infolgedessen eine kritische Schichtdicke geben, bei der der Temperaturkoeffizient gleich Null ist; denn bei massiven Metallen ist er stets stark positiv. Es ist bisher experimentell nicht gelungen den Nachweis zu erbringen, daß eine solche kritische Schichtdicke nun auch wirklich existiert bzw. welchen Wert sie hat.

2. Herstellung der Schichten und die Versuchsanordnung

a) Prinzipielle Herstellungsmethoden für dünne Metallschichten

Für die Herstellung dünner Metallschichten auf isolierenden Unterlagen kommen im wesentlichen zwei verschiedene Methoden in Frage:

1. Verdampfung im Vakuum,
2. Kathodische Zerstäubung.

Für die vorliegende Untersuchung wurde die Methode der kathodischen Zerstäubung gewählt. Die Verdampfungsmethode eignet sich nur für im Vakuum leicht verdampfbare Metalle, bereitet aber beträchtliche Schwierigkeiten bei hochschmelzenden Metallen und insbesondere, wenn diese außerdem noch chemisch angreifbar sind. *

b) Vorbedingungen

Die Zerstäubungsmethode ist in der Auswahl der zerstäubbaren Metalle universeller Art, hat aber dafür den Nachteil, daß die Zerstäubung stets nur in einer Gasatmosphäre stattfinden kann. Dieser Umstand ist aber keineswegs ein so schwerwiegender Nachteil, da bei Verwendung von Edelgasfüllung chemische Einflüsse nicht störend wirken. — Ein anderer wesentlicher Unterschied gegenüber der Verdampfungsmethode besteht in der Art der Ausbreitung der Metallpartikel. Bei der Verdampfung können, falls das Vakuum genügend hochgehalten wird, die Metallpartikel sich mehr oder weniger

1910; Pogany, Ann. d. Phys. **49**. S. 531. 1916; R. W. King, Phys. Rev. **10**. S. 291. 1917; Mackown, Phys. Rev. **23**. S. 85. 1924; A. Riede, Ztschr. f. Phys. **28**. S. 177. 1924; Ann. d. Phys. **45**. S. 881. 1914; Bartlett, Phil. Mag. (7), **5**. S. 848. 1928; E. Perucca, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 250. 1930; Murmann, Ztschr. f. Phys. **54**. S. 741. 1929.

geradlinig ausbreiten, während im Zerstäubungsvorgang die Ausbreitung stets diffusionsartigen Charakter hat. Dieses kann insofern störend wirken, als bei gleichzeitiger Zerstäubung mehrerer Kathoden eine gegenseitige Bestäubung der Kathoden denkbar ist, oberflächliche Legierungsbildung und damit eine Änderung des Verhältnisses der einzelnen Bestäubungsintensitäten eintreten könnte.

Eine weitere Fehlermöglichkeit liegt in der lokal verschiedenen Zerstäubungsintensität pro Flächeneinheit der Kathodenfläche; dieser Fall tritt stets dann ein, wenn die Anode asymmetrisch zur Kathode steht und dabei nicht weit genug von dieser entfernt ist.

Die eben besprochenen Schwierigkeiten können nun durch Anwendung der im folgenden beschriebenen Bestäubungsmethode vermieden werden.

c) Bestäubungsmethode

Ich verwende als Schichtträger zylindrische Steatitkörper von 25 mm Länge und 4 mm Durchmesser; diese Körper sind in ihrer Längsrichtung mit einer Bohrung versehen und können daher bequem auf eine Stahldrahtachse hinaufgeschoben werden. Die mir von der Steatit-Magnesia-A.-G. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Steatitkörper erwiesen sich für den vorliegenden Zweck als sehr geeignet.

Die gegenseitige Bestäubung der Kathoden vermeide ich durch Nickelbleche, die radial zwischen die Kathoden gestellt werden. Diese Nickelbleche werden nun gleichzeitig zur Anode gemacht und leisten uns, da sie symmetrisch zu den Anoden stehen, Gewähr für homogene Zerstäubung. Damit ist aber noch keineswegs eine homogene Bestäubung erreicht; da der zu bestäubende Körper zylindrische Form hat, werden stets Randzonen vorhanden sein, in denen die Schichtdicke dünner ist als auf der der Kathode zugekehrten Seite; d. h. es ist der Fall möglich, daß die Randzonen schon anomale Leitfähigkeit aufweisen, während die mittleren Zonen noch im Gebiet normaler Leitfähigkeit liegen. Außerdem würde bei gleichzeitiger Zerstäubung mehrerer lokal verschiedener Kathoden eine gute Vermengung nicht denkbar sein; deshalb versetzen wir den zu bestäubenden Körper in Rotation. Diese wird erzeugt durch ein Drehfeld, das auf einen auf der Achse angebrachten Kern einwirkt.

Ein wesentlicher Punkt ist fernerhin die Erreichung konstanter Zerstäubungsbedingungen. Beim Einschalten der Entladung beobachtet man eine sogenannte „Zerstäubungsanlaßphase“, innerhalb welcher die Zerstäubungsintensität noch nicht konstant ist. Diese Anlaßphase wird wahrscheinlich bedingt durch die Temperaturänderung des Füllgases beim Einschalten der Entladung, und ist bereits nach wenigen Minuten überwunden. Während dieser „Anlaßzeit“ ist eine Bestäubung natürlich zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird über den zu bestäubenden Körper ein Metallrohr gestülpt, das dann im gewünschten Moment den zu bestäubenden Körper freigibt. Der Mechanismus der Anordnung ist aus Fig. 1 zu entnehmen. Das Metallrohr steht „gekantet“ über dem Bestäubungskörper; wird die Achse in Rotation versetzt, so fällt das Schutzrohr herunter.

Der grundlegende Unterschied dieser Bestäubungsmethode gegenüber den üblichen besteht darin, daß 1. der zu bestäubende Körper sich relativ zu den Kathoden bewegt (rotiert), 2. darin, daß Mehrfachbestäubung durch mehrere Kathoden möglich ist unter Vermeidung gegenseitiger Bestäubung, 3. daß die zu bestäubende Schicht niemals zur Anode werden kann, 4. daß Fett- und Quecksilberschliffe vermieden werden (an ihre Stelle tritt Siegellackdichtung), 5. die eigentliche Zerstäubungszone kann bis zu einem gewissen Grade von störenden Gasen befreit werden durch Erhitzen während einer Vorentladung und nachfolgendes Abpumpen.

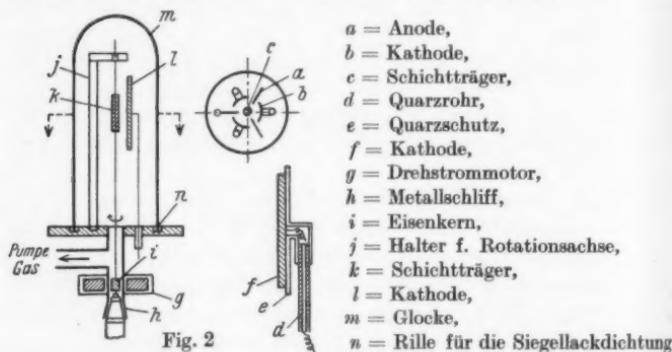


Fig. 1

d) Versuchsanordnung

Die eigentliche Zerstäubungsanordnung ist, wie Fig. 2 zeigt, auf einer Messingplatte aufgebaut in einer Höhe von etwa 12 cm. In der Messingplatte befindet sich eine kreisförmige Rille, in die die Vakuumglocke gerade hineinpaßt. Die Dichtung erfolgt durch Siegellack, wobei die ganze Grundplatte durch eine besondere Heizspirale erwärmt wird. Es wird eine Glocke ohne Schliff gewählt, weil die mit einem Schliff verbundene Fettdichtung die Entladung derart stört, daß mit strömenden Gasen gearbeitet werden müßte, was bei Verwendung von Helium–Neon als Füllgas noch eine besondere Gasregenerierungsapparatur bedingen würde. In der vorliegenden Anordnung ist die Gasdurchströmungsmethode über-

flüssig, da die Entladung selbst über größere Zeiträume als 20 Min. konstant bleibt. Eine Erwärmung der Grundplatte findet selbst bei längeren Entladungszeiten nicht statt. — Die Kathoden werden getragen von Quarzröhren mit einem Durchmesser von 2 mm, die gleichzeitig die Kathodenzuführung gegen den Gasraum und gegen die Metallplatte in der Durchführung isolieren. Die Kathodenrückseite wird ebenfalls mit Quarz abgedeckt. Glimmer und dergleichen erweisen sich als



ungeeignet, denn sobald die Entladung eine gewisse Intensität überschreitet, werden die Glimmerblättchen zerstört. Außerdem ist Glimmer meist eine Quelle störender Gase und Dämpfe. Die einzelnen Kathoden haben eine Fläche von 8 cm Länge und 2 cm Breite und sind, wie ebenfalls aus Fig. 2 zu entnehmen ist, auf der Grundplatte auf einem Kreise von 6 cm Durchmesser zu dritt symmetrisch verteilt. Der Entladungsstrom pro Kathode betrug je nach Wunsch 10—60 mA bei ungefähr 1,0—1,5 cm Fallraum in einem Helium-Neongemisch. Dieses entspricht bei ungefähr 1 mm Gasdruck 1000—2000 Volt Entladungsspannung.

3. Meßmethoden

a) Bestimmung der Schichtdicke

Für die Bestimmung der Schichtdicke kommen im wesentlichen zwei Methoden in Frage:

1. Eine absolute Methode: Bestimmung der Dicke durch Wägung der niedergeschlagenen Metallmasse.
2. Eine relative Methode: Bestimmung durch Messung der Bestäubungszeiten und des Ohmschen Widerstandes.

Die absolute Methode ist anwendbar nur bei ziemlich dicken Schichten mit gerade noch wägbaren Massen. Unter anderen hat A. Riede¹⁾ eine solche Methode angewandt, konnte aber selbst bei Verwendung einer hochempfindlichen Sartoriuswaage ($5 \cdot 10^{-3}$ mg Empfindlichkeit) nur bis $2 \cdot 10^{-6}$ em Schichtdicke hinab genau messen.

In der vorliegenden Untersuchung findet allein die relative Methode Anwendung. Es wird also die Voraussetzung gemacht, daß bei konstanten gas-elektrischen Bedingungen die Bestäubung der Zeit proportional sei. Die Schichtdicke errechnet sich aus den geometrischen Dimensionen und dem Ohmwiderstand mit Hilfe einer besonderen Widerstands-Schichtdickenfunktion. Dieses Verfahren ist deshalb zulässig, weil, wie wir später sehen werden, für hinreichend große Schichtdicken die Leitfähigkeit als normal betrachtet werden kann bzw. durch bekannte Funktionen darstellen läßt.

b) Messung des Ohmwiderstandes

geschieht in bekannter Weise nach der Methode von Kirchhoff. Als Meßinstrumente werden verwendet normale Stöpsel- bzw. Kurbelwiderstände, als Nullinstrumente ein Siemens-Türmchen-Galvanometer bzw. Spiegelgalvanometer.

c) Kontakte

Die Frage des Kontaktes zwischen Meßklemmen und Schichten bereitete keinerlei Schwierigkeiten; auf die zylindrischen Schichtträger wurden Metallkappen aufgepreßt, vgl. Fig. 3, und so ein einwandfreier Kontakt auf einer größeren Fläche gleichzeitig erzielt.



Fig. 3

d) Vakuumgefäß und Temperaturerzeugung

Für die Messung des Widerstandes im Vakuum bzw. Gas wurde ein für diesen Zweck besonders angefertigtes zylindrisches Vakuumgefäß von 4 cm Durchmesser benutzt, das mit einem durch Siegellack zu dichtenden Schliff versehen war. Am Schliffkopf waren Durchführungen angebracht für die Meßklemmen und ein Thermoelement. Zwischen Gefäß und Pumpe lag eine Quecksilberfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

1) A. Riede, Ztschr. f. Phys. 24. S. 121. 1924.

Die Zuführung der Gasatmosphäre geschah unter Zwischen-
schaltung von zwei weiteren Fallen, die ebenfalls mit flüssiger
Luft gekühlt wurden. Auf diese Weise konnte Wasserfreiheit
des Gases erzielt werden. Vor dem Einlassen des Gases wurde
das eigentliche Gefäß auf höchstes Vakuum gebracht. — Die
Meßtemperatur wurde erzeugt durch einen elektrischen Ofen,
der über das Vakuumgefäß hinübergeschoben werden konnte.

e) Temperaturmessung

Die Temperaturmessung geschah mittels eines geeichten
Eisenkonstantan-Thermoelementes.

f) Verschiedenes

Die Entladungsstromstärke wurde reguliert durch Jod-
kadmium-Amylalkoholwiderstände. Die Entladungsspannung
wurde von einem Hochspannungs-dynamo geliefert. Die Span-
nung wurde gemessen mittels Braunsch'scher Elektrometer. Die
Druckmessung geschah mit einem Mac Leod. Gepumpt wurde
mit einer zweistufigen Quarz-Quecksilberpumpe und einer Öl-
vorpumpe. Zwischen Pumpe und Apparatur war eine Queck-
silberfalle eingeschaltet.

4. Messungen

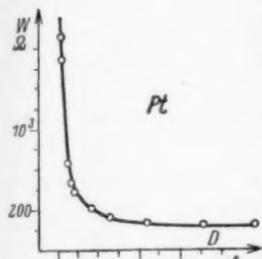
a) Widerstand = f (Schichtdicke)

Es werden Messungen ausgeführt an Platin, Iridium,
Rhodium, Rhodium-Iridium, Platin-Iridium. Diese Metalle
haben gegenüber anderen den Vorzug, 1. chemisch sehr stabil
zu sein, 2. relativ schwer zu verdampfen. Dieses sind Eigen-
schaften, die von Bedeutung sind, da es bei diesen Messungen
darauf ankommen soll, durch thermische Nachbehandlung (Er-
hitzen auf 300—600° in Luft bzw. in einer besonderen Gas-
atmosphäre) den tatsächlichen Grundwert des Widerstandes zu
erreichen. Wie aus Figg. 4, 5, 6, 7 und den dazugehörigen
Tabellen entnommen werden kann, läßt sich die Widerstands-
Schichtdickenfunktion bei sämtlichen Metallen durch eine Be-
ziehung der folgenden Form darstellen:

$$W = K \left(\frac{1}{D-x} + \frac{a}{D(D-x)} \right) \quad \begin{aligned} W &= \text{Widerstand} \\ D &= \text{Schichtdicke} \\ \left. \begin{aligned} K \\ a \end{aligned} \right\} &= \text{Konstanten.} \\ x & \end{aligned}$$

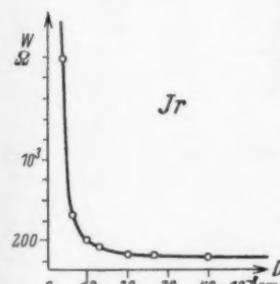
Es ist zu bemerken, daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten auffallend ist und sich mühelos erreichen läßt, wenn saubere Bestäubungsbedingungen vorliegen. In der Größe K sind enthalten die geometrischen Dimensionen und der spezifische Widerstand des normalen Metalls. Der zweite Summand in der Klammer hat die Bedeutung eines Zusatzwiderstandes; die Größe a ist eine reine Zahl, die Größe x dagegen hat die Dimension einer Schichtdicke.

Platin:



Beobachtet		Berechnet		
Min.	Ohm	Ohm	Dicke ¹⁾	Dicke
Zeit	Widerst.	Widerst.	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
20	2,35	2,3	732	1440
5	8,9	10,9	183	360
3	24,5	20,6	110	216
2	50,0	36,0	73,2	144
1,5	70,0	55,0	55,0	108
0,75	130,0	108,0	36,6	72
0,5	226	185	27,4	54
0,5	381	465	18,3	36
0,45	438	615	16,5	32,4
0,416	660	777	15,2	30
0,375	1690	1097	13,7	27
0,33	1900	1760	12,2	24
0,29	3430	3663	10,7	21
0,25	$650 \cdot 10^3$	—	9,15	18

Iridium:



Beobachtet		Berechnet		
Min.	Ohm	Ohm	Dicke	Dicke
Zeit	Widerst.	Widerst.	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
3	40	39,6	20,9	39,8
2	60	61,4	14	26,8
1,5	79	85	10,4	19,9
1	130	139	6,9	13,2
0,75	185	205	5,2	9,95
0,5	449	412	3,5	6,6
0,33	1996	2170	2,32	4,36

1) Die Dicke ist in Zentimetern angegeben. $1,9 \cdot 10^{-8}$ cm ist der Netzebenenabstand in normalen Pt-Kristalliten.

2) Der erste Faktor der Größe K ist eine besondere Konstante, der zweite Faktor enthält den spezifischen Widerstand und die geometrischen Dimensionen.

Rhodium:

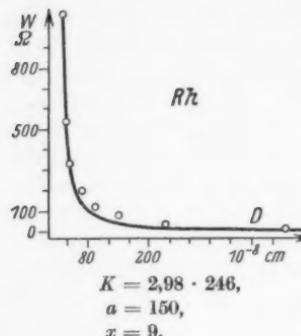


Fig. 6

Beobachtet		Berechnet:		
Min.	Ohm	Ohm	Dicke	Dicke
Zeit	Wid.	Wid.	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
10	5	5	245	468
5	32	14	122	234
3	84	34	74	141
2	130	75	49	94
1,5	200	133	37	70
1	335	336	24,5	46,8
0,75	540	712	18,5	35,2
0,5	2500	2986	12,2	23,4
0,33	10000	—	8,18	15,6

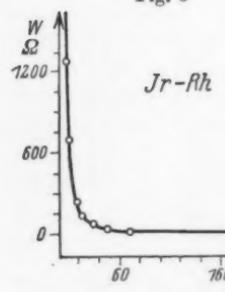


Fig. 7

Iridium-Rhodium:

Beobachtet		Berechnet		
Min.	Ohm	Ohm	Dicke	Dicke
Zeit	Wid.	Wid.	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
10	6,5	6,4	124,8	236
3	21	25,7	37,4	71,3
2	42	43,5	25	47,7
1,5	72	65,7	18,7	35,6
1	127	124	12,5	24
0,75	213	203	9,4	17,9
0,5	693	470	6,3	11,9
0,33	1296	1460	4,17	8,0
0,29	6900	2475	3,65	6,96
0,25	$7 \cdot 10^5$	—	3,13	6,0

b) Widerstand = f (Alterung)

Es werden Kurven gezeigt, die an Silber und Platin gemessen wurden. Silber eignet sich für den vorliegenden Zweck besonders gut, da es leicht zerstäubt, d. h. ohne zu große Wärmeentwicklung im Gegensatz zu Platin, Iridium, Rhodium usw. und außerdem schon durch relativ mäßige Temperaturen gealtert werden kann. Der Charakter der Kurven ist bei den anderen obengenannten Metallen, vgl. Fig. 13, genau derselbe wie bei Silber und eben nur auf diesen soll es hier ankommen. Denn das Wesentliche an den Kurven ist nicht der zahlenmäßige Unterschied zwischen den Widerstandswerten

vor und nach der Alterung, auch nicht der Unterschied zwischen Maximum und Minimum, denn dieses sind Dinge, die allein abhängen von dem zufälligen jeweiligen Alterungsgrad, vgl. Fig. 13. Den Kurven kann folgendes Bild entnommen werden:

1. Dickere Schichten (vgl. Figg. 8, 9): Der Widerstand steigt mit wachsender Temperatur zunächst an, erreicht ein Maximum, fällt ab auf ein Minimum und beginnt dann schnell zu steigen.

N.B. Der letzte schnelle Anstieg wird überdeckt durch eine bereits intensive Verdampfung. Diese bedingt aber nur einen etwas steileren Anstieg.

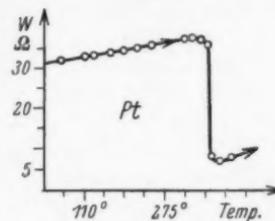


Fig. 13

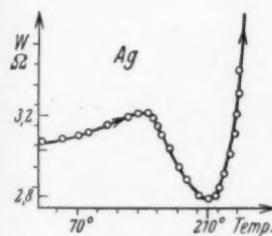


Fig. 8

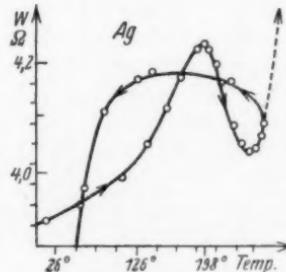


Fig. 9

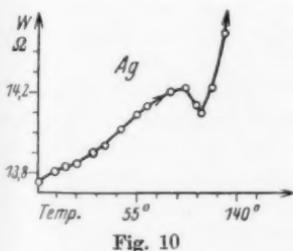


Fig. 10

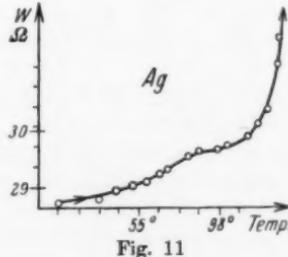


Fig. 11

2. Mittlere Schichten (vgl. Figg. 10, 11): Hier erhalten wir ein ähnliches Bild wie im ersten Falle, nur mit dem Unterschiede, daß die Maxima und Minima weniger gut ausgeprägt sind.

3. Dünnerne Schichten (vgl. Fig. 12): Mit zunehmender Temperatur fällt der Widerstand sofort ab, erreicht den Minimalwert und steigt dann sehr schnell an.

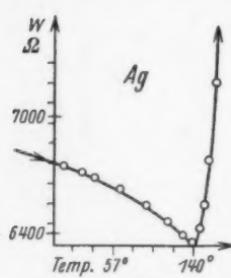


Fig. 12

4. Dünste Schichten: Die Vornahme der künstlichen Alterung ist meist sehr schwierig, weil schon bei sehr mäßigen Temperaturen Verdampfung einsetzt, die sich gerade in diesem Dickenbereich besonders störend bemerkbar macht. Das Alterungsphänomen als solches ist jedenfalls noch nachweisbar bis zu Widerständen von 10^{10} Ohm. Dort allerdings empfiehlt

es sich, die Schichten mit einem Schutz von Bakelitlack zu versehen. Wird diese Vorsicht nicht beachtet, so wird durch die Verdampfung ein sofortiger mehr oder weniger steiler Anstieg vorgetäuscht. Die Verdampfungsgefahr ist bei Platin geringer als bei Silber und am geringsten bei Iridium. Doch geht parallel damit eine Erhöhung der „Mindest-Alterungs-temperatur“. Diese beträgt für Silber ungefähr 150° C, für Platin 320° C und Iridium ungefähr 600° C.

Der jeweilige Kurvenanstieg ist direkt proportional dem jeweiligen Temperaturkoeffizienten. Ist die Schicht noch nicht gealtert, so kann der Temperaturkoeffizient also jeden beliebigen Wert zwischen Null und einem Maximalwert annehmen.

Die Gesamtwiderstandsänderung bei den hier gezeigten Silberkurven beträgt nur einige Prozent und zwar scheint diese von der Schichtdicke abhängig zu sein. Hieraus darf nicht gefolgert werden, daß der prozentualen Widerstandsänderung bei der Alterung eine wesentliche, physikalische Bedeutung kommt, denn es läßt sich leicht nachweisen, daß die jeweilige Änderung des Widerstandes durch die Alterung nur eine Funktion des bereits erreichten Alterungsgrades ist. Dieses gilt nicht nur für Silber, sondern auch ganz allgemein für andere Metalle, z. B. Platin, Iridium, Rhodium, Nickel, Kupfer. Der Unterschied für verschiedene Schichtdicken kommt hier nur zustande durch die verschieden langen Bestäubungszeiten und den damit verbundenen verschiedenen starken Erwärmungen der

Schichten. Bei Beachtung dieser Tatsache lassen sich relativ dicke Schichten herstellen, deren Widerstandsänderung einmal nur Bruchteile eines Prozentes, ein anderes Mal aber mehrere Zehnerpotenzen betragen.

Während der Alterung läßt sich folgendes beobachten: in dem Grade wie die Leitfähigkeit der Schicht durch Alterung zunimmt, nimmt auch das Reflexions- bzw. Absorptionsvermögen zu für z. B. den optisch sichtbaren Teil des Spektrums.

Die Methode der kathodischen Zerstäubung ermöglicht es, Metalle in einer Form herzustellen, die optisch absolut durchsichtig erscheint und den elektrischen Strom nicht leitet und zwar in Schichtdicken, bei denen normale Metalle völlig un durchsichtig sind. Bei einem vorläufigen Versuche, Metalle in dieser Form darzustellen, bin ich bis zu ungefähr 40 Atom schichten gekommen. Die Schichtzahl, bei der Metalle sich noch in einer solchen anomalen Phase befinden können, läßt sich wahrscheinlich beliebig hoch steigern.

c) Widerstand = f (Gas)

Es wurden untersucht Silber, Platin, Iridium, Rhodium, und zwar meist an Wasserstoff und Luft. Die äußere Gas atmosphäre ist von maßgebendem Einfluß auf das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit solcher Schichten. Bei Nicht beachtung dieses Umstandes können leicht irgendwelche Meß werte vorgetäuscht werden; dieses gilt im besonderen für den noch später zu besprechenden Temperaturkoeffizienten.

Von den untersuchten Metallen erwies sich am relativ reaktionsfähigsten das Platin. In der Rangordnung folgen: Iridium, Rhodium, Silber.

Es ist nun nicht zu erwarten, daß bei der Begasung stets den Voraussetzungen vollkommen entsprechende Bedingungen vorliegen; denn infolge der Unmöglichkeit guter Entgasung durch Glühen (Verdampfungsgefahr!) werden die Schichten stets mehr oder weniger mit den Gasen behaftet bleiben, mit denen sie einmal in Berührung kamen. Der gemessene Einfluß kann sich also nur auf den Anteil des absorbierten Gases be ziehen, der durch einfaches Evakuieren und Erhitzen auf 200—300° entweicht. Unter diesen Bedingungen ist es aber um so bemerkenswerter, daß sich trotzdem eine gewisse Regelmäßigkeit ergibt. Die Widerstandsänderung durch Begasung

läßt sich rein empirisch wiedergeben durch eine Funktion der folgenden Art:

$$\log t = K (\log W)^n$$

t = Zeit, W = Widerstand, K = Konst., $n = 2$ oder 3.

Der Gaseinfluß auf den Widerstand liegt unabhängig von der Schichtdicke meist in derselben Richtung, und zwar bewirkt Gasaufnahme eine Vergrößerung des Widerstandes, Gasentziehung dagegen eine Verkleinerung. Dieses ist aber nur eine meist zutreffende Regel und erleidet daher auch Ausnahmen.

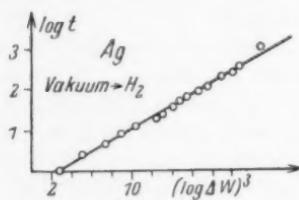


Fig. 14

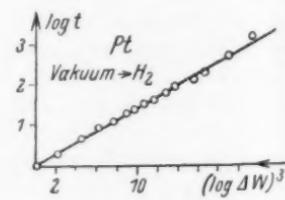


Fig. 15

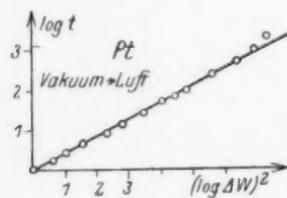


Fig. 16

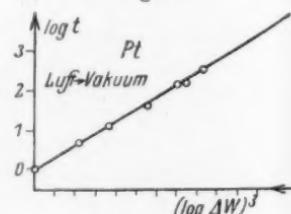


Fig. 17

Zunächst ist zu erwarten, daß ein Unterschied besteht in der Gasempfindlichkeit der Schichten je nach dem bereits erreichten Alterungsgrade: Nicht völlig gealterte Schichten zeigen durchweg rapide Widerstandsabnahme durch Begasung mit Wasserstoff, und zwar um Beträge bis zu 50 Proz. Nachfolgendes Evakuieren zeigt zwar eine Widerstandsvergrößerung die aber gegenüber der ersten Verkleinerung nur unbedeutend ist. Diese Beobachtung gilt ausnahmslos für alle untersuchten Metalle. Der kleine Rest des beim Evakuieren entweichenden Gases unterliegt einem reversiblen Prozeß und gehorcht einer e -Funktion. Der wesentliche Unterschied zwischen gealterten und ungealterten Schichten besteht nun eben darin, daß bei

bereits gealterten Schichten der erstmalige Widerstandsabfall bei erstmaliger Begasung mit Wasserstoff nicht auftritt.

Es sind jedoch eigenartige Zwischenstadien möglich, in denen, wie Figg. 18 und 19 zeigen, bei Begasung zunächst eine rapide Widerstandsabnahme erfolgt, die nach ganz kurzer Zeit ruckartig in eine Widerstandszunahme übergeht.

Bei gealterten Platinenschichten tritt insofern noch eine Komplikation ein, als das Verhalten dieser Schichten auch von der Vorgeschichte abhängig ist: Ist die Schicht erst mit Luft behandelt worden, so verursacht nachfolgende Begasung mit

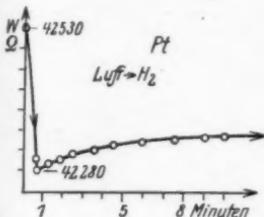


Fig. 18

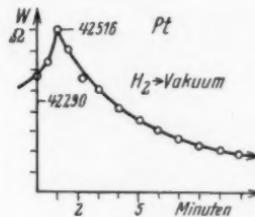


Fig. 19

Wasserstoff stets eine Widerstandsabnahme. Wird durch Erhitzen im Vakuum für eine bessere Entgasung gesorgt, als es durch bloßes Evakuieren erreicht werden kann, so tritt wieder eine Umkehrung des Effektes ein.

Gegenüber Luft verhalten sich alle Metalle gleichartig: Aufnahme bedingt Widerstandszunahme (bei Platin nur, wenn nicht mit Wasserstoff gesättigt). Die Größenordnung der Widerstandsänderung durch Gase beträgt am Platin bei ungefähr 10—100 Ohm nur wenige Prozent, bei 50000 bis 500000 Ohm kann sie bis über 100 Proz. betragen. Bei noch höheren Ohmwerten ist der Einfluß noch größer. An Silber ist die absolute Änderung stets bedeutend kleiner als bei Platin; bei ungefähr 100 Ohm beträgt sie nur einen Bruchteil eines Prozentes.

Alle vorstehenden Beobachtungen wurden gemacht bei angenähert konstanter Temperatur. Wird die Temperatur geändert, so wird der Gaseinfluß in allen Fällen bedeutend größer. Besonders charakteristisch äußert er sich in der im folgenden besprochenen Hystereserscheinung.

d) Hysterese

Eine Erscheinung, die im Gebiet der elektrischen Leitung nur bei dünnen Metallschichten so ausgeprägt auftritt, ist die „Hysterese“. Diese Erscheinung besteht darin, daß die Widerstandskurve bei Erwärmung stets kleinere Werte hat, als bei Abkühlung. Wir setzen die eingeschlossene Fläche als Maß für diese Erscheinung und können dann qualitativ folgendes sagen: Hysterese wird bemerkbar bei Schichten von über

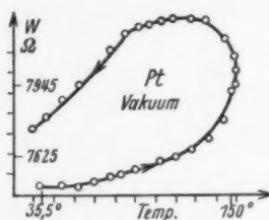


Fig. 20

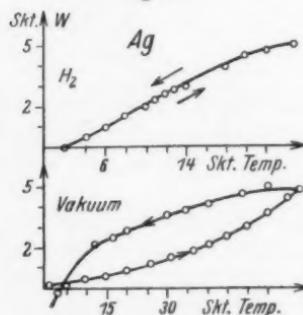


Fig. 22

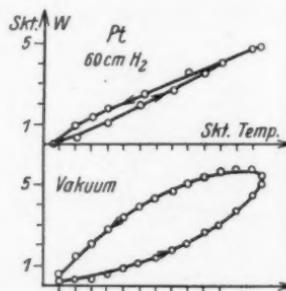


Fig. 21

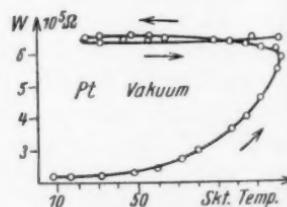


Fig. 23

1 Ohm Widerstand, d. h. also bei einer ungefähren Dicke von weniger als 10^{-6} cm. Die Hysterese erreicht bei dünnsten Schichten extrem große Werte, vgl. Figg. 20—23.

Ein Umstand macht diese Erscheinung besonders interessant: Die Hysterese ist sehr stark abhängig von der äußeren Gasatmosphäre und zwar so, daß sie im Vakuum stets ein Maximum und im Gas stets ein Minimum ist. Als besonders reaktionsfähig erweist sich wieder die Kombination: Platin-Wasserstoff; vgl. Figg. 21 und 22.

Um sicher zu sein, daß die Hysterese nicht etwa eine durch das Thermoelement verursachte Störung sei, derart, daß die Thermokraft im Vakuum anderen Bedingungen unterliege als in einer Gasatmosphäre, wurden die Schichten mit Bakelit

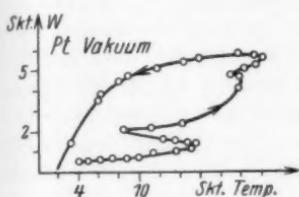


Fig. 24

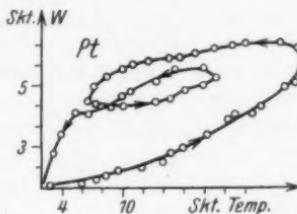


Fig. 25

überzogen, und nun die Messung noch einmal in der Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Es zeigt sich, daß ein Unterschied zu der Größe der Hysterese im Vakuum nicht besteht.

Wie Fig. 24 zeigt, ist die Hysterese auch von der Meßgeschwindigkeit abhängig; wie Fig. 26 zeigt, ist sie auch von dem Grad der erreichten Temperatur abhängig.

e) Knickpunkte

Bei genügend empfindlicher Meßanordnung treten besonders an Schichten über 50 Ohm eigenartige Schwankungsscheinungen auf, denen hier die Bezeichnung „Knickpunkte“ zukommen soll. Das Auftreten der Knickpunkte ist stets mit Zustandsänderungen der äußeren Umgebung verknüpft, seien es Veränderungen der Temperatur, seien es Änderungen im Zuge der Gasatmosphäre. Es soll hier betont werden, daß die Knickpunkte nur unter den eben angegebenen Bedingungen auftreten; sie sind daher nicht zu verwechseln mit etwaigen Wackelkontakte, auch nicht mit Schwankungsscheinungen, die, wie es sich leicht nachweisen läßt, ihre Ursache in Amal-

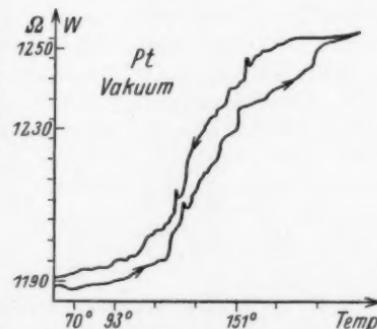


Fig. 26

gambildung haben. Bei Gold und Silber ist diese Gefahr außerordentlich groß, und tritt auch dann ein, wenn z. B. die Quecksilberfalle nicht dauernd unter flüssiger Luft steht (auch wenn die Pumpe nicht in Betrieb ist). Die hier gemeinten Knickpunkte stehen in keiner definierten Abhängigkeit zur Temperatur; sie haben rein statistischen Charakter.

f) Widerstand = F (Pressung)

Werden Schichtträger einer Pressung (in ihrer Längsrichtung) unterworfen, so tritt eine Widerstandsverminderung ein. Hört die Pressung auf, wird der Widerstand wieder größer; war die Pressung zu stark, erreicht der Widerstand nicht den anfänglichen Wert.

Beispiele:

Silber:	normal	26,6	Ohm	
	gepreßt	25,2	„	1. Versuch
	normal	26,45	„	
	normal	27,5	„	2. Versuch
	gepreßt	26,0	„	
Iridium:	normal	40,4	„	
	gepreßt	38,0	„	1. Versuch
	normal	39,0	„	
	normal	4278,3	„	2. Versuch
	gepreßt	4266,0	„	
	stärker gepreßt	4258,3	„	
	normal	4330,0	„	

g) Temperaturkoeffizient = f (....)

Der Temperaturkoeffizient dünner Schichten ist im Gegensatz zu massiven Metallen keine eindeutige Funktion der Temperatur bzw. des Materials. Der Widerstand ist abhängig gleichzeitig von mindestens 6 Parametern, und zwar sind dieses 1. Begasung, 2. Alterung, 3. Hysterese, 4. Schichtdicke, 5. Zeit und Meßgeschwindigkeit, 6. Legierungszusammensetzung.

Die Sachlage wird nun noch dadurch komplizierter gestaltet, daß jene Größen untereinander funktionell in mehr oder weniger definierter Weise verbunden sind. — Die Be- und Entgasung ist abhängig von Zeit, Schichtdicke und

Alterung, die Hysterese ist abhängig von Zeit, Erwärmungsgeschwindigkeit, Be- und Entgasung und der Schichtdicke. Auch die Art der Unterlage ist von Einfluß auf die Konstanz des Widerstandes insofern, als eine etwaige Pressung Zerreißungen in der Schichtfläche herbeiführt, die normale Kristallbildung stört und damit dauernd den Zustand der Metallphase ändert. Von einem Temperaturkoeffizienten, wie er an normalen Metallen definiert ist, kann hier keine Rede mehr sein. Er mag als solcher vorhanden sein, wird aber stets durch Stör effekte überdeckt. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes im Gesamteffekt ist so, als ob der Temperaturkoeffizient stark vermindert wäre. Exakte Zahlenwerte lassen sich nur schwer angeben; man kann nur großenordnungsmäßig schätzen.

Rein qualitativ sei festgestellt, daß bei Schichten reiner Metalle unter 500000 Ohm in keinem einzigen Falle ein negativer Temperaturkoeffizient zu beobachten war. Für das Intervall 500000 Ohm bis 100 Ohm beträgt der Temperaturkoeffizient 5—20 Proz. Es wurden auch Werte beobachtet von 1 Proz. Diese ließen sich aber stets begründen durch Hysterese. Dieser Tatbestand kann durch Fig. 24 erläutert werden. Es wurde hier mit relativ großer Erwärmungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit gearbeitet und die Schicht diesem Verfahren mehrere Male kurz hintereinander unterworfen. Man erkennt, daß der mittlere Temperaturkoeffizient bei der ersten Erwärmung einen viel zu kleinen Wert aufweist und daß der mittlere Temperaturkoeffizient mit der Zeit steigt. Man könnte auf den Gedanken kommen, den wahren Wert des Temperaturkoeffizienten derart zu ermitteln, daß man die Messung über große Zeiträume ausdehnt. Dem steht entgegen, daß sich dann der Messung eine nicht zu vernachlässigende Verdampfung überlagert, außerdem sich aber der Gasgehalt bzw. der Zustand des Metalles so sehr ändert, daß man am Ende der Messung einen völlig anderen Stoff vor sich hat als am Anfang. An dieser Tatsache scheitert auch eine andere Überlegung: Der durch die Hysterese in die Messungen hineingebrachte Zeitfaktor sei schuld daran, daß der Wert des Temperaturkoeffizienten stets zu klein gemessen werde: Man verkleinere die Hysterese, indem man die Messung in Wasserstoff vornehme. Aber auch hiermit wären die schon vorher

angeführten Schwierigkeiten nicht überwunden, denn die Hysterese läßt sich durch Wasserstoff nur in beschränktem Maße vermindern, außerdem bleiben aber die Möglichkeit der Legierungsbildung und der Zustandsänderung mit der Zeit bestehen.

Für Legierungen ist der normale Temperaturkoeffizient kleiner als bei reinen Metallen, und es ist zu erwarten, daß dieser Umstand sich entsprechend auf die Temperaturabhängigkeit dünner Schichten auswirkt. Diese Erwartung wird bestätigt; es sind dieses die einzigen Fälle, wo in dem von mir untersuchten Dickenintervall der Temperaturkoeffizient negativ wird. Dieses ist zugleich ein Beweis dafür, daß auch bei dünnen Schichten bis zu einem gewissen Grade der Legierungscharakter als solcher erhalten bleibt, daß Mischkristallbildung eintritt. Es sollte mit diesen Messungen an Legierungen nur rein qualitativ gezeigt werden, daß die Temperaturabhängigkeit weiter vermindert wird und daß, um die Temperaturabhängigkeit Null zu machen, es schon genügt, Legierungen zu verwenden, bei denen normalerweise der Temperaturkoeffizient noch keineswegs Null ist.

h) Widerstand = f (Polarisation)

Werden dünne Metallschichten in eine hochisolierende Flüssigkeit getaucht, z. B. Nitrobenzol oder Glyzerin, so wird der Widerstand größer. Wird diese Flüssigkeit wieder entfernt, so nähert sich der Widerstand seinem anfänglichen Werte.

Beispiele an Platin:

normal	0 m	1071,0	Ohm	1. Versuch
Nitrobenzol	1 m	1086,0	"	
	2 m	1088,0	"	
	3 m	1089,7	"	
	10 m	1096,0	"	

Nitrobenzol entfernt: $W = 1076,0$,

(thermischer Effekt ist ausgeschlossen, da bis zur eigentlichen Messung genügend lange gewartet wurde).

normal	0 m	80600	Ohm	2. Versuch
Glyzerin	1 m	104000	"	
	2 m	109000	"	
	3 m	114000	"	
	8 m	130000	"	
	12 m	141000	"	
Glyzerin entfernt		106000	"	

5. Theorie

Für das Dickenintervall von $1 \cdot 10^{-8}$ cm bis $1 \cdot 10^{-6}$ cm ergibt sich das Experiment mit relativ großer Genauigkeit eine Widerstands-Schichtdickenfunktion der Form:

$$W = K \left(\frac{1}{D-x} + \frac{a}{D(D-x)} \right),$$

die sich bei sämtlichen untersuchten Metallen beliebig oft verifizieren ließ.

Zunächst interessiert es, wieweit die diesbezüglichen vorliegenden Messungen mit denen anderer Autoren übereinstimmen. Ganz allgemein lässt sich folgendes sagen: der Charakter der Kurven ist bei sämtlichen bisher ausgeführten Messungen übereinstimmend und scheint für alle Metalle, einschließlich der Legierungen, der gleiche zu sein. Die quantitative Übereinstimmung ist nicht immer vollständig: ein Umstand, der unerheblich ist, weil die Messungen sich nicht immer auf das gleiche Dickenintervall beziehen und außerdem die effektive Meßgenauigkeit nicht bei allen Autoren dieselbe ist. Den Pattersonmessungen kann für Platin eine „kritische Schichtdicke“ von $x = 21 \cdot 10^{-8}$ cm entnommen werden, während mein Befund $x = 17 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Der Pattersonsche Wert ist der letzte angegebene Meßwert; wie die Kurve aber zeigt, sollte der wirkliche kritische Wert bei noch etwas kleineren Werten liegen. Der Meßfehler bei Patterson liegt also in der richtigen Richtung. Weniger gut ist die Übereinstimmung an Platin mit den Poganymessungen. Diesen kann für Platin eine kritische Schichtdicke von 10 bis $12 \cdot 10^{-8}$ cm entnommen werden, also ein Wert, der bedeutend kleiner ist als der von Patterson und mir gefundene. Daß die Übereinstimmung mit Pogany nicht besser ist, liegt wahrscheinlich in der Tatsache begründet, daß Pogany die „Schichten sich selbst überlassen“, also sicher nicht den wirklichen Grundwert gemessen hat.

Die absolute Größe der kritischen Schichtdicke scheint, wie ein Vergleich mit den Werten für andere Metalle zeigt, von den rein physikalischen Eigenschaften der Elemente unabhängig zu sein und in demselben Grade kleiner zu werden, wie die chemische Inaktivität zunimmt. Für Nickel fand Riede durch Extrapolation: $120 \cdot 10^{-8}$ cm, Pogany für Silber: $66 \cdot 10^{-8}$ cm, für Gold: $34 \cdot 10^{-8}$ cm, für Platin: $10 \cdot 10^{-8}$ cm.

Mein Befund ergänzt diese Reihe durch: Platin: $17 \cdot 10^{-8}$ cm, Rhodium: $17 \cdot 10^{-8}$ cm, Iridium-Rhodium: $5,1 \cdot 10^{-8}$ cm und Iridium: $4 \cdot 10^{-8}$; d. h. für das relativ unedelste Metall, Nickel, ist der Wert am größten und für das edlere Iridium am kleinsten. Der hierdurch zum Ausdruck kommende Tatbestand sollte wichtig sein für die Deutung des verminderten Temperaturkoeffizienten dünner Schichten; d. h. bei den von mir gewählten Dimensionen für Widerstandswerte von über 10^6 Ohm.

Die Genauigkeit der von mir angegebenen absoluten Zahlenwerte soll nicht überschätzt werden; sie liegt im Rahmen der Genauigkeit der Meßmethode, die eben nur eine relative ist. Der Meßfehler liegt, wie aus der Analyse der Kurven entnommen werden kann, unterhalb 10 Proz.

Wesentlich ungünstiger hinsichtlich der Meßgenauigkeit ist die Sachlage bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes. Es treten hier folgende Schwierigkeiten auf:

1. Ganz prinzipiell kann die genaue Bestimmbarkeit der Schichtfläche angezweifelt werden: Rauheit der Fläche.
2. Legierungsbildung: Metallgas kann stattfinden.
3. Chemische Bindung, Oxydbildung, kann einen zu hohen Widerstand vortäuschen. (Die Leitfähigkeit der anomalen Oberflächenschicht und der darunterliegenden Schicht lässt sich nur im Rahmen der angegebenen Widerstands-Schichtdickenfunktion auseinanderhalten.)
4. Das Vorhandensein einer normalen Metallphase ist unwahrscheinlich.
5. Wasserhäute und dergleichen lassen sich wegen leichter Verdampfbarkeit der Schichten nur unvollkommen entfernen.
6. Bei Legierungen verschiedener Metalle kann eine eindeutige Aussage über die durch die Legierungsbildung verursachte Änderung des spezifischen Widerstandes nicht gemacht werden, weil dieser Vorgang durch die bereits oben aufgezählten überdeckt wird. Prinzipiell erlaubt die Matthiessenregel, den spezifischen Widerstand von Legierungen zu berechnen, d. h. wenn die notwendigen Konstanten bekannt sind. Aber die Frage ist durchaus noch offen, ob die Matthiessenregel für dünne Schichten überhaupt noch Gültigkeit besitzt. Denn die Matthiessenregel ist der Ausdruck für eine Störung, die im Kristallgitter der einen Substanz durch eine andere hervorgerufen wird. Diese Störung besteht in einer Deforma-

tion des ursprünglichen Gitters bzw. andersartiger Kristallbildung usw., also Effekten, die gerade bei dünnsten Schichten durch anderweitige Einflüsse vorgetäuscht werden können.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Schichten als Funktion der Dicke ist nur möglich durch eine genaue Analyse der empirisch gefundenen Funktion. Es sind bisher im wesentlichen drei verschiedene rein empirisch gefundene Funktionen angegeben worden, die aber keineswegs den wahren Sachverhalt für den gesamten Dickenbereich richtig wiedergeben.

W. Planck¹⁾ machte die Annahme, daß der spezifische Widerstand nach einem Gesetz der folgenden Art sich mit der Schichtdicke ändere:

$$W = W' \left(1 + \frac{K}{D} \right),$$

A. Riede dagegen setzte eine Funktion der Form an:

$$W = \frac{C'}{D - C}.$$

R. W. King versuchte, die Widerstandsänderung durch einen Ansatz der folgenden Art wiederzugeben:

r = ganze Zahl

N = Zahl der Atome

$$\log s = (r + 1) \log N + K$$

s = spezifische Leitfähigkeit

K = Konstante.

Mit keiner von diesen Funktionen finde ich Übereinstimmung. Doch am relativ sichersten scheint die von A. Riede angegebene Funktion zu sein. Mit dieser finde ich Übereinstimmung nur für dicke Schichten. (NB. nur an solchen hat A. Riede seine Funktion geprüft.)

Übrigens läßt sich aus der Arbeit von Murmann folgern, daß der Ansatz von King unzulässig ist. Denn Murmann²⁾ fand bei der Untersuchung dünner Ag- und Bi-Schichten, daß die Durchlässigkeit dieser Schichten für ultrarote Strahlen stets in Übereinstimmung ist mit einem theoretisch aus der Maxwell-Lorentz-Theorie abgeleitete Formel, d. h. die Leitfähigkeit kann offenbar nicht durch Körnerbildung oder Risse irgendwie wesentlich verändert worden sein.

1) W. Planck, Phys. Ztschr. 15. S. 563. 1914.

2) Murmann, Ztschr. f. Phys. 54. S. 741. 1929.

Die von mir gefundene Funktion geht für dickere Schichten in die Riedefunktion über, da dann $\frac{a}{D(D-x)}$ gegen Null geht. Riede selbst fand Geradlinigkeit für seine Funktion (an Nickel) nur bis $2 \cdot 10^{-6}$ cm herab. Von dort ab zu kleineren Werten ist auch bei ihm der Widerstand größer als seine Formel es angibt. Es lag also nahe, den Riedeschen Ansatz zu erweitern; dieses ist in der folgenden Weise geschehen:

$$W = K \cdot s \left(\frac{1}{D-x} + \frac{a}{D(D-x)} \right)$$

s = spezifischer Widerstand
 W = Widerstand
 D = Dicke der Schicht
 a = Zahl.

Diese Formel, die an sämtlichen untersuchten Metallen und Legierungen bestätigt werden kann, interessiert besonders einmal deswegen, weil sie es ermöglicht, die Dicke dünner Schichten verhältnismäßig mühelos zu bestimmen, fernerhin aber hinsichtlich der Bedeutung des sogenannten Zusatzwiderstandes. Es soll hier betont werden, daß der Zusatzwiderstand, $s' = \frac{s \cdot a}{D}$, umgekehrt proportional gefunden wurde zu D und nicht zu $(D-x)$; d. h. im Gesamteffekt ist der vorliegende Befund der, daß, unbeeinflußt von etwaigen Oberflächenschichten, der spezifische Widerstand mit abnehmender Schichtdicke wächst. Dieser Tatbestand kann wohl erklärt werden durch eine Störung im Kristallisationsvorgang bei dünnsten Schichten: die völlige Unmöglichkeit der Ausbildung eines normalen Kristallgitters. Es ist wahrscheinlich, daß die Dichte des Metalls, die im regulären Kristallgitter ein Maximum ist, hier bedeutend kleiner ist. Mit dieser Verminderung der Dichte stehe im Zusammenhang eine Vergrößerung des spezifischen Widerstandes, wie dieses durch die Grüneisen-Simon-formel¹⁾ rein qualitativ zum Ausdruck gebracht wird.

$$l = a \frac{b n}{c T},$$

l = atomare Leitfähigkeit, b = Ausdehnungskoeffizient, n = Atomschwingungszahl, c = spezifische Wärme, a = Konstante. Wichtig in diesem Zusammenhang ist noch folgender Punkt: Wir beobachten an dünnerwerdenden Metallschichten

1) Vgl. E. Grüneisen, Hdb. d. Phys. 13. S. 18 u. 49.

einen Vorgang, der eine gewisse Analogie zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch Legierungsbildung hat, und es tauchen dabei die folgenden Fragen auf:

1. Ist die Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch bloße Verminderung der Schichtdicke nicht bedeutend größer als die Erhöhung, die durch Legierungsbildung erzielt werden kann? . . . Diese Frage ist durchaus in dem Sinne zu beantworten, daß zweifellos der Legierungsbildung relativ der Erhöhung des spezifischen Widerstandes nur eine geringe Bedeutung zukommt, sobald eine gewisse Schichtdicke unterschritten wird, denn die Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch Legierungsbildung beträgt maximal bei massiven Metallen ungefähr das 20fache; während hier eine Erhöhung (vgl. a) bei Platin ungefähr das 30fache, Rhodium das 150fache erzielt wird. Ein anderer in diesem Zusammenhang zu beachtender Wert ist der Temperaturkoeffizient (vgl. später).

2. Ist Mischkristallbildung überhaupt möglich? . . . Diese Frage ist zu bejahen, denn es zeigt sich, daß durch Legierungsbildung selbst bei relativ dünnen Schichten noch eine weitere Verminderung des Temperaturkoeffizienten zu erzielen ist (Platin-Iridium).

Die Größe des Gesamtwiderstandes einer Metallschicht ist nicht nur eine Funktion des spezifischen Widerstandes der eigentlichen Schicht. Eine wesentliche Rolle spielen hierbei noch die Oberflächenschichten.

Perucca vertritt die These: „Metallische Schichten besitzen gewöhnlich eine oberflächliche, metallische (!), aber nicht leitende Schicht“. Da mein Befund aber der ist, daß die Dicke der nichtleitenden Schicht eine Funktion der chemischen Aktivität der Metalle ist, kann mit Recht der „metallische“ Charakter der oberflächlichen, nicht leitenden Schicht bezweifelt werden. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die Restvalenzen der oberflächlichen Metallatome durch Gasatome usw. abgesättigt werden, d. h. daß ein Vorgang stattfindet, der einer chemischen Bindung ähnlich ist (bei Edelmetallen ist eine normale chemische Bindung unwahrscheinlich).

Weiter stellt Perucca die folgenden Thesen auf: „Metallschichten mit einer Dicke von nur wenigen atomischen Durchmessern sind nicht leitend, d. h. enthalten keine freien Elektronen.“ Er erläutert diese Annahme durch eine weitere These:

„Die metallischen Schichten sind isolierend, solange ihre Dicke nicht doppelt so groß ist wie die der isolierenden Oberflächenschicht.“ D. h. Perucca meint: sobald die Gesamtdicke die der anomalen Oberflächenschicht erreicht, ist eben der Voraussetzung gemäß Leitung nicht vorhanden. Perucca denkt sich also die Erhöhung des spezifischen Widerstandes so wie die Riedeformel es in mathematischer Kürze bereits zum Ausdruck bringt. Im übrigen ist zu bemerken, daß die Perucca-Thesen durch seine eigenen Messungen in keiner Weise belegt werden. Durch seine Messungen wird es nur wahrscheinlich gemacht, daß es eine „Anfangsphase“ gibt, die nicht leitet. Diese Tatsache war aber bereits vorher bekannt. Peruccas Thesen stehen allerdings mit seinen eigenen Messungen nicht direkt in Widerspruch, aber nur deshalb, weil sie eine ganz andere Größe betreffen: nämlich den Widerstand einer besonderen Metallphase in ihrer Gesamtheit. Perucca wechselt zwei Vorgänge: 1. scheinbare Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch oberflächliche, isolierende Schichten mit 2. der Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch „Nichtalterung“. Dieses kommt am besten dadurch zum Ausdruck, daß der Widerstandsanstieg bei ihm bei ungefähr 10^5 — 10^{11} Ohm liegt (die geometrischen Dimensionen entsprechen ungefähr den meinen), also 1. stark schwankt, 2. bei extrem hohen Werten liegt, 3. bei den von ihm gewählten Dimensionen bei Verwendung gealterter Schichten bereits nur wenige Atomschichten vorhanden sein würden, die aber bereits stark isolieren; es bleibt unverständlich, wie dabei der Widerstandsanstieg, der bei 10^{11} Ohm liegen soll, zustande kommt.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Frage nach dem Zustand „ungealterter“ Schichten, also die Frage nach dem Vorhandensein einer besonderen Modifikation reiner Metalle. Die Existenz einer solchen ist bereits gefolgert worden aus den Messungen von Lüdke¹⁾, Grimme²⁾, Pogany³⁾, Riede⁴⁾, Murmann⁵⁾ und anderen aus der Tatsache des vergrößerten spezifischen Widerstandes und des anomal geringen Absorp-

1) Lüdke, Wied. Ann. **50**. S. 678. 1893.

2) Grimme, Ann. d. Phys. **5**, S. 448. 1901.

3) Pogany, Ann. d. Phys. **49**. S. 531. 1916.

4) A. Rieder, Ztschr. f. Phys. **28**. S. 230. 1924.

5) Murmann, Ztschr. f. Phys. **54**. S. 741. 1929.

tionsvermögens bzw. Reflexionsvermögens dünner Schichten. Die Beobachtungen jener Autoren kann ich voll bestätigen; hierbei möchte ich jedoch nicht verfehlten, auf einen wichtigen Unterschied hinzuweisen: jene besondere Modifikation, die meist an nicht völlig gealterten Schichten beobachtet wurde, darf nicht verwechselt werden mit dem Zustande, der an bereits gealterten Schichten durch Dünnerwerden der Dicke eintritt. Die Sachlage ist also die, daß man entsprechend dem eben gemachten Unterschied in der ursächlichen Verknüpfung des spezifischen Widerstandes mit der Schichtdicke und dem Alterungsphänomen in der gleichen Weise unterscheiden sollte zwischen zumindest zwei verschiedenen, besonderen Phasen des metallischen Zustandes. Die eine Phase als solche wäre gekennzeichnet durch einen unendlich großen spezifischen Widerstand, Durchsichtigkeit usw.; diese Phase wäre identisch mit der von obengenannten Autoren gemeinten Modifikation; diese ist sicher in einer „amorphen“ Phase, was bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich ist, aber durch weitere Messungen erst noch bewiesen werden muß. Die Messungen von Sorensen¹⁾, Steinberg²⁾, Peacock³⁾, Kaupp⁴⁾, Horowitz⁵⁾, Dembinska⁶⁾, die nach der Methode von Bragg bzw. Debye an dünnen Schichten kristalline Struktur festgestellt haben, sind stets an mehr oder weniger gealterten Schichten vorgenommen worden. — Diese eben besprochene Phase kann als solche zwar rein dargestellt werden, tritt aber meist vermischt mit der anderen, anomalen Phase des metallischen Zustandes auf; diese Phase ist als solche dadurch charakterisiert, daß sie sich, parallel mit der Änderung des spezifischen Widerstandes, in ihrem Zustande bzw. Zuständen kontinuierlich ändert. In diesem Sinne kann man bei dieser Phase des metallischen Zustandes nicht von einer einheitlichen besonderen Modifikation sprechen, sondern muß gerade für diesen Fall eine „Vielheit“ von Modifikationen annehmen.

Das auffallendste Kennzeichen der physikalischen Eigenchaften dünner reiner Metallschichten ist der stark vermin-

1) Sorensen, Phys. Rev. 24. S. 658. 1924.

2) Steinberg, Phys. Rev. 21. S. 22. 1923.

3) Peacock, Phys. 27. S. 474. 1926.

4) Kaupp, Z. f. Phys. 24. S. 121. 1924.

5) Horowitz, Phys. Rev. 29. S. 352. 1927.

6) Dembinska, Ztschr. f. Phys. 54. S. 46. 1929.

derte Temperaturkoeffizient. Leider treten hier ganz prinzipielle Fehler und Unsicherheiten in der Messung auf, sobald eine bestimmte Schichtdicke unterschritten wird. Begründet liegt diese Unsicherheit in dem Auftreten der Hysterese und in dem mit abnehmender Schichtdicke zunehmenden Gas-einfluß bzw. Störungsmöglichkeiten durch irgendwelche äußere Zustandsänderungen. Der Sachverhalt ist also der, daß ein eindeutiger und definierter Temperaturkoeffizient nicht existiert und statt dessen der allgemeinere Begriff einer „Temperatur-abhängigkeit“ gesetzt werden muß. Rein qualitativ zeigt sich jedoch, daß diese Temperaturabhängigkeit mit abnehmender Dicke geringer wird, bis $1 \cdot 10^6$ Ohm „positiv“ bleibt, und mit weiter abnehmender Dicke sicher gegen Null geht. Das Auftreten einer „negativen“ Temperaturabhängigkeit ist sicher einem Störeffekt zuzuschreiben, was ich deswegen für erwiesen halte, weil bei Schichten über $1 \cdot 10^6$ Ohm die Temperatur-abhängigkeit erst dann verschwand, als durch langandauerndes Pumpen und gleichzeitiges Erhitzen für größtmögliche Reinheit der Atmosphäre und der Schichtoberfläche gesorgt war. Fig. 23, S. 400, ist hierfür ein charakteristisches Beispiel. Wird diese Vorsicht beachtet und ferner dafür Sorge getragen, daß die Schichten nicht erst während der Messung durch die Erwärmung gealtert werden, kann sicher niemals ein Temperaturkoeffizient von -100 Proz. für 100° Temperaturunterschied beobachtet werden, wie z. B. Perucca an Gold fand.

Von besonderem Interesse war stets der Fall, daß die Temperaturabhängigkeit Null wird; dieser Fall tritt an dünnen Schichten, innerhalb gewisser Temperaturbereiche, selbst bei reinen Metallen ein. Bei dickeren Schichten ist eine für die jeweilige Dicke charakteristische Legierungszusammensetzung zu wählen; so ergibt z. B. eine besondere Pt-Ir-Legierung bei einer Dicke, die einem Widerstand von 5000 Ohm entspricht, eine verschwindende Temperaturabhängigkeit, während es bekannt ist, daß massives Metall derselben Zusammensetzung einen stark positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.

Im Zusammenhang mit der Verminderung des Temperaturkoeffizienten ist noch eine andere Frage zu untersuchen: wir hatten festgestellt, daß die Schichten sich so benehmen, als ob eine bestimmte Anzahl von Atomen an der Leitung nicht beteiligt wäre; machen wir die an und für sich sehr wahrschein-

liche Annahme, daß eine Anzahl mehr oder weniger isolierender Oberflächenschichten vorhanden wäre, so ist die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Anzahl dieser Schichten für die Deutung des Temperaturkoeffizienten von höchster Bedeutung, und zwar deshalb, weil schon bei Schichten von 1000 Ohm ab die Gesamtdicke größtenteils gleich ist der Dicke der anomalen, hypothetischen Oberflächenschicht.

Die Größe des jeweiligen Widerstandes ist eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Hysterese, der Dicke und der Gasbeladung; unzweifelhaft aber ist der Widerstand auch eine Funktion des Verhältnisses der Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Unterlage; dieses folgere ich aus der Tatsache, daß der Widerstand durch Pressung der Schicht in der Längsrichtung geändert werden kann. Daß ein solcher Pressungseffekt durch direkte Messung der Temperaturabhängigkeit sich nicht nachweisen läßt, mag zum Teil auch daran liegen, daß der durch die Pressung im Metall hervorgerufene Spannungszustand durch die Temperaturlbewegung der Atome nach und nach beseitigt wird.

In dem eben besprochenen Vorgang liegt auch eine Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten der Hysterese: anfangs in demselben Grade wie der Spannungszustand im Metall steigt, also der spezifische Widerstand abnimmt, verläuft die Widerstandskurve flach; sobald die Lösung des Spannungszustandes beginnt, wird der Kurvenanstieg steiler; dieser Vorgang entspricht zwar der Form der Hysteresekurven, ist aber wahrscheinlich nicht die alleinige Ursache der Hysterese. Die Tatsachen, daß die Hysterese auf rauen Flächen eindeutig größer ist als auf glatten, daß die Größe des Pressungseffektes mit abnehmender Dicke proportional kleiner wird, während die Hysterese gerade größer wird, deuten darauf hin, daß dem Pressungsvorgang sich noch ein anderer Vorgang überlagert. — Wir hatten beobachtet, daß die Hysterese durch spezifisch wirksame Gase sich sehr verringern läßt. In diesem Effekt liegt vielleicht der Schlüssel zum Verständnis für das Wesen des Hysteresevorganges. Die Tatsache, daß die Gase je nach dem Metall einen verschieden starken Einfluß haben, legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Hysterese nicht nur um ein Lösen des Spannungszustandes im Metall handeln könne, sondern daß ein rein „chemischer“ Vorgang eine Rolle spielt; ob nun

dieser chemische Vorgang in einer Änderung der Dicke der hypothetischen Oberflächenschicht bestehe, bleibe dahingestellt; es muß jedenfalls ein Vorgang sein, dem eine gewisse Trägheit eigen ist. Eine weitergehende Untersuchung dieser Frage wurde nicht unternommen, da sie über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde.

Zwischen der Größe der Hysterese und der Temperaturabhängigkeit besteht ein weitergehender Parallelismus derart, daß mit zunehmender Hysterese die Temperaturabhängigkeit abnimmt.

Ein analoger Zusammenhang besteht übrigens zwischen der Temperaturabhängigkeit und dem spezifischen Widerstand: je größer der spezifische Widerstand, um so kleiner ist die Temperaturabhängigkeit. Für Legierungen normaler Metalle findet

dieser Tatbestand seinen Ausdruck durch die „Matthiessenregel“. Diese sagt aus, daß der sogenannte „Zusatzwiderstand“ von Legierungen temperaturunabhängig sei. Unter „Zusatzwiderstand“ von Legierungen versteht man die Differenz aus dem beobachteten spezifischen Widerstand und dem spezifischen Widerstand,

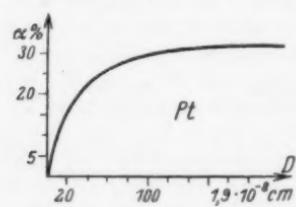


Fig. 27

der sich errechnet aus dem Massenverhältnis der einzelnen Komponenten und deren spezifischen Widerständen als arithmetischer Mittelwert. Wird diese bisher nur an massiven Metallen erprobte Regel mit Hilfe der von mir angegebenen Funktion auf dünne Schichten übertragen, so ergibt sich für die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Schichtdicke die in Fig. 27 dargestellte Beziehung (für Platin). Bemerkenswert an dieser so gefundenen Funktion ist, daß die beobachteten Werte des sogenannten Temperaturkoeffizienten größtenteils mit dem Kurvenbilde übereinstimmen.

Ein anderer Fragenkomplex, dem bisher gerade bei der Untersuchung von dünnen Metallschichten und deren Leitfähigkeit fast keine Beachtung geschenkt wurde, ist die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Gasbeladung usw. Man hat den Gaseinfluß auf die Leitfähigkeit an dünnen Drähten oft untersucht, aber gerade durch kathodische Zerstäubung her-

gestellte Schichten hat man nicht beachtet, obwohl hier der Effekt, auch an relativ weniger gasempfindlichen Metallen, bedeutend größer ist als an Drähten; es muß jedoch zugegeben werden, daß die Verwendung von dünnen Schichten einem eventuell vorhandenen Wunsche nach besonders einfachen Bedingungen nicht gerade entgegenkommt.

Die Frage nach der Richtung der Widerstandsänderung durch Gasbeladung läßt sich nicht summarisch beantworten. Man muß unterscheiden zwischen im wesentlichen zwei verschiedenen Effekten: 1. Widerstandszunahme durch Gasbeladung, 2. Widerstandsabnahme durch Gasbeladung. Zwischen diesen beiden Effekten steht ein eigenartiger Umkehreffekt, der in dieser Schröffheit wohl noch nicht beobachtet worden ist. Suhrmann fand an Palladium bei Wasserstoffbeladung während mehrerer Stunden zunächst eine Widerstandszunahme, einen Stillstand, dann eine langsame Widerstandsabnahme. Ob zwischen diesem und den von mir beobachteten Effekt ein Zusammenhang besteht, kann nicht ohne weiteres entschieden werden; denn die Differenz in der Größe der Zeitfaktoren ist zu groß. Man könnte versuchen, den Umkehreffekt mit einer Modifikationsänderung bzw. Legierungsbildung (PtH_2) in Zusammenhang zu bringen; größere Wahrscheinlichkeit besteht dafür, daß der Umkehreffekt verursacht wird durch monomolekulare, adsorbierte Gasschichten, und zwar in der Weise, daß die durch Adsorption an der Oberfläche kondensierten Gase den Widerstand verkleinern, während durch die Absorption im Metall der Widerstand vergrößert wird.

Für die Erklärung der Widerstandsab- bzw. -zunahme bestehen heute im wesentlichen zwei verschiedene Theorien: [vgl. Janitzky¹⁾]. Die Widerstandszunahme durch Gasbeladung erklärt man durch Legierungsbildung, also eine Gitterdeformation, die nach außen rein mechanisch durch eine Volumenvergrößerung sich bemerkbar macht; um die Widerstandsabnahme durch Gasbeladung zu erklären, greift man zurück auf den Dissoziationsvorgang in Elektrolyten; man sagt: Metalle haben eine große Dielektrizitätskonstante und infolgedessen ein großes Dissoziationsvermögen. (Diese Folgerung ergibt sich aus einfachen Überlegungen mit Hilfe des Coulombgesetzes.) Die

1) Janitzky, Ztschr. f. Phys. 31. S. 289. 1925.

Gase werden also dissoziiert, womit eine Vergrößerung der Leitfähigkeit verbunden ist.

Prinzipiell weniger wichtig als vielmehr praktisch bedeutsam ist die Erscheinung der Knickpunkte, die mit der Gasbeladung in engem Zusammenhang steht. Die Knickpunkte sind wahrscheinlich zurückzuführen auf eine Lockerung des Gefüges, sei es durch Volumenänderungen infolge von Gasaufnahme bzw. -abgabe, sei es durch Volumenänderungen infolge einer Pressung. Unterhalb 10000 Ohm sind diese Schwan-kungsscheinungen geringfügig; Bedeutung gewinnen sie erst bei noch dünneren Schichten, wo solche Störungen nicht mehr vorübergehender Natur sind, d. h. sich durch Alterung nicht mehr ganz beseitigen lassen.

Für die Frage der Verwendungsmöglichkeit dünner Metallschichten für hochohmige Widerstände sind die folgenden Tatbestände von besonderer Wichtigkeit:

1. Mit abnehmender Dicke nimmt der spezifische Widerstand zu und die Temperaturabhängigkeit ab. Der Temperaturkoeffizient wird nicht negativ, wenn das Metall rein ist.
2. Mit abnehmender Dicke gewinnt die anomale Oberflächenschicht an Bedeutung.
3. DünNSTE Schichten sind kein normales Metall.
4. An dünnen Schichten tritt starke Hysterese auf.
5. An dünnen Schichten treten Knickpunkte auf.
6. Um eine gute Konstanz der Leitfähigkeit zu erhalten, müssen aufgestäubte Schichten gealtert werden.
7. Um Störungen durch Gasbeladung und dergleichen zu vermeiden, sind die Schichten in evakuierte Gefäße zu bringen bzw. mit Lack zu überziehen.
8. Um bei Schichten von mehr als $2 \cdot 10^{-8}$ cm Dicke die Temperaturabhängigkeit zum Verschwinden zu bringen, ist für jede Dicke eine besondere Legierung zu wählen. Bei reinen Metallen gibt es keine kritische Schichtdicke, für die der Temperaturkoeffizient des Widerstandes Null ist.
9. Da der spezifische Widerstand mit abnehmender Dicke stark zunimmt, verliert bei dünnsten Schichten die Methode der Erhöhung des spezifischen Widerstandes durch Legierung zweier Metalle an Bedeutung.

6. Zusammenfassung

1. Es wird eine Methode angegeben, die Dicken dünner Metallschichten in Anlehnung an eine besondere $W = f(D)$ -Funktion zu bestimmen. Bis zu einer Schichtdicke von angenähert $1 \cdot 10^{-8}$ cm hinab lässt sich die beobachtete Widerstandsschichtdickenfunktion durch folgende Beziehung wiedergeben:

$$W = K \left(\frac{1}{D-x} + \frac{a}{D(D-x)} \right) \quad \begin{aligned} W &= \text{Widerstand} \\ D &= \text{Schichtdicke} \\ K &= \text{Konstanten.} \\ a \\ x \end{aligned}$$

Mit Hilfe der neuen Widerstandsschichtdickenfunktion und der Matthiessen-Regel wird für ein besonderes Beispiel (Platin) die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Schichtdicke berechnet.

2. Bei den Edelmetallen: Pt, Ir, Rh liegt die absolute Dicke der anomalen Oberflächenschicht zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ cm und $1 \cdot 10^{-7}$ cm. (Genaue Zahlenwerte vgl. S. 405—406.) Die absolute Größe der anomalen Oberflächenschicht nimmt parallel mit der chemischen Aktivität der Substanz zu.

3. Mit dem Dünnerwerden der Schichtdicke tritt in der Widerstandstemperaturkurve eine in demselben Maße zunehmende *Hysteresis* auf, die durch spezifisch wirksame Gase vermindert werden kann.

4. Mit dünnerwerdenden Schichtdicken treten eigenartige Schwankungerscheinungen (Knickpunkte) in stärker werdendem Maße hervor; diese Knickpunkte sind nur zu beobachten bei *Zustandsänderungen* in der äußeren Gasatmosphäre und werden wahrscheinlich verursacht durch eine Lockerung des Gefüges, die ihrerseits durch Volumenänderungen in der Schicht bedingt sind.

5. Zerstäubtes Metall befindet sich in einer *besonderen Phase*, in der es den elektrischen Strom nicht leitet und durchsichtig ist. Zerstäubtes Metall kann „gealtert“ werden. Die „Alterung“ besteht in einem Kleinerwerden des Widerstandes der Schicht und kann künstlich beschleunigt werden durch Erwärmung auf eine minimale Temperatur, die bei verschiedenen Metallen verschieden hoch liegt. Die Temperaturabhängigkeit wird durch Alterung erhöht.

6. Wie aus der weiteren Verminderung der Temperaturabhängigkeit an Legierungen hervorgeht, tritt selbst bei relativ dünnen Schichten ($1 \cdot 10^{-7}$ cm Dicke) noch Mischkristallbildung ein.

7. Es bestehen folgende Parallelismen: a) der Temperaturkoeffizient nimmt mit zunehmendem spezifischen Widerstand ab; b) der Temperaturkoeffizient nimmt mit zunehmender Hysterese ab.

8. Der Gaseinfluß an bereits einmal begasten Schichten kann durch eine Funktion folgender Form wiedergegeben werden:

$$\log t = (\log W)^n \quad n = 2 \text{ oder } 3 \\ t = \text{Zeit} \\ W = \text{Widerstand.}$$

9. Bei der Messung des Temperaturkoeffizienten treten ganz prinzipielle Schwierigkeiten auf, die in dem Umstande begründet liegen, daß der Widerstand nicht nur eine Funktion der Temperatur ist, sondern gleichzeitig von ungefähr sechs anderen Parametern abhängt, die nun aber ihrerseits wieder, in unbekannter Weise, untereinander verbunden sind.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, bin ich für die Förderung, die er mir und meiner Arbeit hat zuteil werden lassen, zu großem Dank verpflichtet.

Danken möchte ich ferner der Steatit-Magnesia-A.-G., die in großzügiger Weise mir technische Hilfsmittel zur Verfügung stellte. Danken möchte ich ferner Herrn Dr. Klumb für das Interesse, das er meiner Arbeit hat zukommen lassen. Auch Herrn Bosch jun., der für mich die Bestimmung einer Materialkonstanten ausführen ließ, bin ich zu Dank verpflichtet. Danken möchte ich schließlich der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft für die Bereitstellung von Meßinstrumenten.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 17. Februar 1931)

**Beiträge zur Stabilität elektrischer Stromkreise
insbesondere von Wechselstromkreisen¹⁾**

Von J. J. Sommer

(Mit 22 Figuren)

I. Der einfache Wechselstromkreis

§ 1. Die Verhältnisse beim Gleichstromkreis

Über die Stabilität elektrischer Gleichstromkreise liegt neben einer Reihe von Einzelschriften eine eingehende Untersuchung von H. Busch²⁾ vor.

Die übliche Behandlung der Stabilitätsfrage ist in diesem Falle folgende: Wir denken uns irgendein beliebiges elektrisches System, das von einer Gleichspannungsquelle gespeist wird, die Spannungsquelle selbst liefere eine Spannung, die mit dem Strom veränderlich sei. Es gilt also für die Spannungsquelle

$$(1) \quad E_a = F(I).$$

Die Stromspannungsgleichung oder die Charakteristik des Systems sei in der Form gegeben:

$$(2) \quad E = f(I).$$

Dann ist durch

$$(3) \quad E_a = E$$

irgendein Gleichgewichtszustand bestimmt.

Wir betrachten nun irgendeine Abweichung von diesem Gleichgewichtszustand, wobei wir annehmen wollen, daß sich E_a um ΔE_a , E um ΔE und I um ΔI ändern möge.

1) Dissertation der Technischen Hochschule München.

2) H. Busch, Stabilität, Labilität und Pendelungen in der Elektrotechnik, Leipzig, S. Hirzel 1913. Vergleiche in diesem Zusammenhange ferner die kürzlich erschienene Arbeit von K. Steimel, Jahrb. d. drahtl. Tel. 36, S. 161. 1930.

Für den neuen Zustand des Systems, das als kapazitätsfrei angenommen werden möge, gelte dann die folgende Gleichung:

$$(4) \quad E_a + \Delta E_a = E + \Delta E + L \frac{d \Delta I}{dt}.$$

Das letzte Glied in Gl. (4) trägt der Induktivität des Kreises, die man nicht vernachlässigen darf¹⁾, Rechnung.

Unter der Voraussetzung, daß die Abweichungen sehr klein sind, können wir E und E_a entwickeln, d. h. es wird:

$$\Delta E_a = \frac{d E_a}{d I} \Delta I \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = \frac{d E}{d I} \Delta I$$

und man erhält in erster Näherung:

$$(5) \quad L \frac{d \Delta I}{dt} = - \Delta I \left\{ \frac{d E}{d I} - \frac{d E_a}{d I} \right\}$$

und:

$$(6) \quad \Delta I = K \cdot e^{-\frac{1}{L} \left\{ \frac{d E}{d I} - \frac{d E_a}{d I} \right\} t}$$

wo K die Integrationskonstante ist.

Die Bedingung dafür, daß unsere anfängliche Gleichgewichtslage eine stabile ist, ist nun die, daß die angenommene Abweichung im Laufe der Zeit wieder verschwindet. Hiermit erhalten wir als Stabilitätsbedingung:

$$(7) \quad \left\{ \frac{d E}{d I} - \frac{d E_a}{d I} \right\} > 0.$$

Wir erhalten also das bekannte Stabilitätskriterium, das aussagt, daß bei einer steigenden Charakteristik des Systems die Neigung derselben größer sein muß als die der Charakteristik der Spannungsquelle. Ist dagegen die Charakteristik des Systems fallend, also $\frac{d E}{d I} < 0$, so muß für einen stabilen Zustand die Charakteristik der Spannungsquelle noch stärker fallend sein als die des Systems.

Nimmt man die Spannung der Spannungsquelle als konstant an, d. h. ist $\frac{d E_a}{d I} = 0$, so erhalten wir unmittelbar aus der obigen Bedingung das Kaufmannsche²⁾ Stabilitätskriterium:

$$(8) \quad \frac{d E}{d I} > 0,$$

1) H. Busch, a. a. O., S. 6.

2) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2. S. 158. 1900.

d. h. das System ist stabil, wenn seine Charakteristik steigt und labil, wenn sie fällt.

An der oben abgeleiteten Methode zur Stabilitätsuntersuchung fällt auf, daß die zunächst eingeführte und für die Spannungsbilanz von Gl. (4) notwendige Selbstinduktion im Schlußresultat herausfällt. Betrachtet man die Methode genauer, so sieht man, daß sie uns mehr als eine Stabilitätsbedingung liefert. Sie gibt uns auch Aufschluß über die Geschwindigkeit, mit der das System von der gestörten Lage in seine Ausgangslage zurückkehrt (Gl. (5)). Für diese Geschwindigkeit ist aber die Selbstinduktion maßgebend; sie ist groß, wenn die Selbstinduktion klein ist und umgekehrt.

Man kann dem eben abgeleiteten Resultat noch folgende physikalische Deutung geben. Multipliziert man Gl. (7) mit ΔI und ersetzt man

$$\frac{d E_a}{d I} \Delta I \text{ durch } \Delta E_a \text{ und } \frac{d E}{d I} \cdot \Delta I \text{ durch } \Delta E,$$

so tritt an Stelle von Gl. (7):

$$(9) \quad \Delta E - \Delta E_a > 0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta E_a - \Delta E < 0.$$

Handelt es sich also um eine steigende Charakteristik und besteht die Störung in einer Stromzunahme ($\Delta I > 0$), so heißt das: Der Stromkreis ist stabil, wenn die Spannungsquelle nicht imstande ist, die durch die Stromänderung bedingte Erhöhung der Spannung aufrechtzuerhalten. Der Strom und damit die Spannung am Kreis müssen automatisch sinken.

Entsprechendes gilt für $\Delta I < 0$ und ebenso für fallende Charakteristik.

Physikalisch noch einleuchtender gestaltet sich dies Resultat, wenn wir die Gl. (4) noch mit dem Strom multiplizieren. Dann erhalten wir im Falle des Gleichstroms die Leistungen:

$$(10) \quad N = EI \quad \text{bzw.} \quad N_a = E_a I.$$

Für eine Störung ΔI ergibt sich dann:

$$(11) \quad \Delta N = E \Delta I + I \Delta E \quad \text{bzw.} \quad \Delta N_a = E_a \Delta I + I \Delta E_a$$

und die Ungleichung (9) lautet in diesem Falle:

$$(12) \quad \Delta N_a - \Delta N = \frac{d(N_a - N)}{d I} < 0.$$

Nimmt man wieder steigende Charakteristik und Stromerhöhung durch die Störung ($\Delta I > 0$) an, so bedeutet dies, da dann: $\Delta N - \Delta N_a > 0$, der Kreis muß stabil sein, d. h. die Störung muß automatisch zurückgehen, wenn die Spannungsquelle nicht ausreicht, um die für den gestörten Strom notwendige Leistung zu liefern.

§ 2. Wechselstromkreis. Leistungsbedingung

Bei Wechselstromkreisen ist von vornherein zu erwarten, daß die Störungsrechnung (S. 419ff.) auf Schwierigkeiten stoßen wird, da der ungestörte Strom und die ungestörte Spannung nicht wie bei Gleichstromkreisen zeitlich konstant, sondern irgendwelche Funktionen der Zeit sind.

Es liegt deshalb nahe, die Leistungsbedingung, die physikalisch bei Wechselstromkreisen genau so gelten muß wie bei Gleichstromkreisen, anzuwenden, d. h. es muß auch hier gelten:

$$(12) \quad \Delta N_a - \Delta N < 0.$$

Nun ist:

$$(13) \quad \begin{cases} N + \Delta N = E \cdot I \cos \varphi + E \Delta(I \cos \varphi) + I \cos \varphi \cdot \Delta E, \\ N_a + \Delta N_a = E_a \cdot I \cos \varphi + E_a \Delta(I \cos \varphi) + I \cos \varphi \cdot \Delta E_a. \end{cases}$$

Die Bedingung oben lautet dann:

$$(9a) \quad I \Delta E \cos \varphi - I \Delta E_a \cos \varphi > 0 \text{ bzw. } \Delta E - \Delta E_a > 0.$$

Hierbei ist φ der Phasenwinkel¹⁾ und $\cos \varphi$ wird als Funktion von I eindeutig bestimmt. Man erhält also:

$$(12a) \quad \frac{d(N_a - N)}{dI} = \left(\frac{dE_a}{dI} - \frac{dE}{dI} \right) \cdot I \cos \varphi < 0.$$

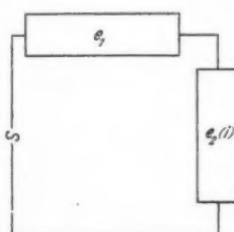
Da $\cos \varphi$ bzw. $I \cos \varphi$ niemals negativ werden kann, — es würde das heißen, daß die Spannungsquelle dauernd Energie aufnimmt, was unmöglich ist — so folgt hieraus die gleiche Stabilitätsbedingung wie bei Gleichstromkreisen.

Dabei ist zu beachten, daß bei einem Wechselstromkreis bestimmter Frequenz die Kreisspannung als Funktion des Stroms gegeben ist. Dagegen ist bei einer Wechselstrommaschine die

1) φ ist hier der Phasenwinkel zwischen Strom und der Maschinenspannung.

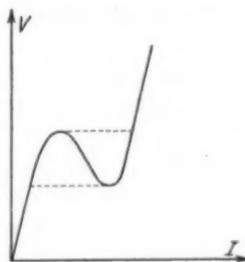
Spannung E_a als Funktion des Stromes I nicht bestimmt, sondern von dem Phasenwinkel φ abhängig, z. B. ganz anders bei kapazitiver als bei induktiver Belastung. Es ist also die Spannung der Maschine E_a für die verschiedenen Werte von I und für denjenigen Phasenwinkel, den der Stromkreis bei diesem I besitzt, zugrunde zu legen.

Die Beziehung soll nun angewandt werden auf eine Maschine, deren Spannung nicht merklich vom Strom abhängt, d. h. $\frac{dE_a}{dI} = 0$ und auf einen Stromkreis, der aus einem



Schaltungsschema
des einfachen
Wechselstromkreises

Fig. 1



Stromspannungscharakteristik
eines Wechselstromkreises
mit Eisenkernspule

Fig. 2

linearen Leiter, dessen Spannung also proportional dem Strome ist $E_1 = Z \cdot I$, und einem irgendwie stromabhängigen Leiter besteht, dessen Spannung durch $E_2 = f(I)$ gegeben sein möge (Fig. 1). Dann ist

$$(14) \quad E = \sqrt{E_1^2 + E_2^2 + 2 E_1 E_2 \cos \varphi_1},$$

wobei φ_1 den Phasenwinkel bedeutet zwischen den Spannungen E_1 und E_2 der beiden Leiter. Das Stabilitätskriterium $\frac{dE}{dI} > 0$ lautet in diesem Falle:

$$(15) \quad \frac{dE}{dI} = \frac{E_1 \frac{dE_1}{dI} + E_2 \frac{dE_2}{dI} + \frac{d(E_1 E_2 \cos \varphi_1)}{dI}}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 + 2 E_1 E_2 \cos \varphi_1}} > 0.$$

Diese Stabilitätsbedingung ist ganz unabhängig von der Art der Abhängigkeit des stromveränderlichen Leiters. Sie gilt

also in gleicher Weise für ein System mit einem stromveränderlichen Ohmschen Widerstand, z. B. einem Lichtbogen wie auch für ein System mit einer stromveränderlichen Drossel, z. B. einer Drossel mit Eisenkern. In allen Fällen kommt man auf die oben abgeleitete Stabilitätsbedingung, die man in der Weise deuten muß, daß die Charakteristik der Effektivwerte des Systems $E = f(I)$ steigend sein muß.¹⁾ Hiermit kann man auch die bei einem solchen System mit Eisendrossel bekannten Labilitäten der Sprünge der Effektivwerte erklären, da die Charakteristik des Systems bekanntlich fallende Teile besitzen kann (Fig. 2), die dann Anlaß zu den Labilitätserscheinungen geben.

Die im vorhergehenden Abschnitt allgemein gewonnenen Resultate sollen noch kurz an ein paar Spezialfällen veranschaulicht werden.

Beispiel 1. Der Wechselstromkreis enthalte als linearen Leiter eine eisenfreie Induktivität, deren Induktanz viel größer ist als der Widerstand, also $E_1 = L \omega I$ und als stromabhängigen

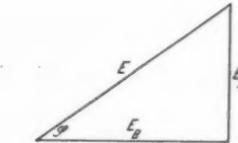
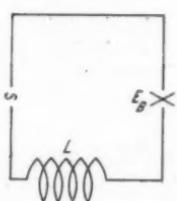


Fig. 3

Leiter einen Lichtbogen, dessen Spannung durch $E_2 = E_B$ gegeben sei. Die Schaltung und das Spannungsdiagramm zeigt

Fig. 3. Hierbei ist angenommen, daß der Lichtbogen-

strom die Phase $\varphi_B = 0$ gegen die Lichtbogenspannung besitzt. Dann erhält man für die gesamte Spannung des Systems

$$E = \sqrt{E_B^2 + L^2 \omega^2 I^2}$$

und für das Stabilitätskriterium ergibt sich in ausführlicher Schreibweise:

$$(15 \text{ a}) \quad \frac{\frac{dE_B}{dI} + L^2 \omega^2 I}{\sqrt{E_B^2 + L^2 \omega^2 I^2}} > 0.$$

1) Wegen seiner Analogie soll das in dieser Form ausgesprochene und in der Ungleichung (15) angegebene Stabilitätskriterium im folgenden

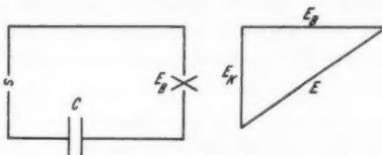
Beispiel 2. Ändert man die Schaltung von Beispiel 1 dahin ab, daß man an Stelle der eisenfreien Induktivität eine Kapazität in den Kreis schaltet (Fig. 4), so erhält man in der gleichen Weise mit

$$E_1 = \frac{1}{C \cdot \omega} \cdot I$$

für die Gesamtspannung E :

$$E = \sqrt{E_B^2 + \frac{I^2}{C^2 \omega^2}}$$

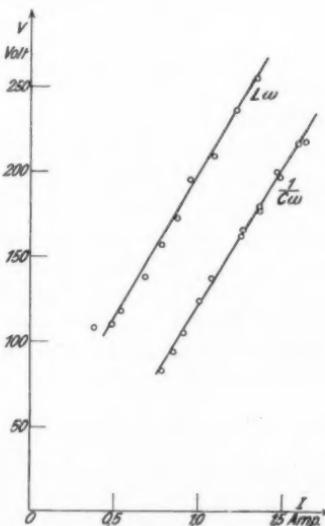
Fig. 4



und hiermit für das Stabilitätskriterium:

$$(15b) \frac{\frac{dE_B}{dI} + \frac{1}{C^2 \omega^2} I}{\sqrt{E_B^2 + \frac{1}{C^2 \omega^2} \cdot I^2}} > 0.$$

In diesem Falle wird also die Kapazitätsreaktanz ausschlaggebend für die Stabilität des Systems. Um dieses Ergebnis auch experimentell zu prüfen, wurde die Charakteristik der Effektivwerte eines Lichtbogenkreises aufgenommen, der nur aus einem Bogen bestand, der einmal mit einer Kapazität in Reihe geschaltet war und das andere Mal mit einer gleich großen Induktivität, d. h. die Induktanz und Reaktanz in bezug auf die Grundschwingung waren einander gleich. Das Ergebnis zeigt Fig. 5. Beide werden ungefähr bei

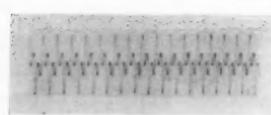


Stromspannungscharakteristik eines Lichtbogenkreises mit reiner Induktivität und mit reiner Kapazität

Fig. 5

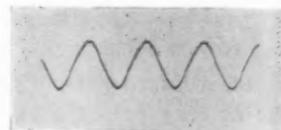
immer als Kaufmannsche Bedingung bezeichnet werden, obwohl die Kaufmannschen Überlegungen sich nur auf Gleichstromverhältnisse beziehen, also hier nicht mehr anwendbar sind.

derselben Spannung (etwa 100 Volt) labil. Daß bei dieser und auch allen anderen Spannungen der Strom im Falle der Kapazität größer ist röhrt von den starken Oberschwingungen her, für die die Kapazität des Kreises praktisch einen sehr kleinen Widerstand bildet. In der Tat zeigen die Oszillo-



Zeitlicher Stromverlauf eines Lichtbogenkreises mit reiner Kapazität

Fig. 6



Zeitlicher Stromverlauf eines Lichtbogenkreises mit reiner Induktivität

Fig. 7

gramme Nr. 6 und 7, daß im Falle der Kapazität der Lichtbogenstrom wesentlich verzerrter ist als der im Falle einer Induktivität.

Beispiel 3. Als letztes Beispiel soll hier noch ein Wechselstromsystem behandelt werden, das als linearen Leiter eisenfreie Drossel, Kapazität und Ohmschen Widerstand in Reihe geschaltet enthält und als stromveränderlichen Leiter eine Eisendrossel.¹⁾ Denken wir uns die Spannung an der Eisen-drossel durch $E_D = L_e \omega I$ gegeben, wo $L_e(I)$ nach Schunck-Zenneck²⁾ der vom Strome abhängige wirksame Selbst-induktionskoeffizient der Eisenkernspule ist, so erhält man für die Gesamtspannung E :

$$(15\text{ c}) \quad E = \sqrt{R^2 + \left\{ (L + L_e) \omega - \frac{1}{C \omega} \right\}^2} I = \sqrt{R^2 + X^2} I$$

und damit für das Stabilitätskriterium:

$$(15\text{ d}) \quad \begin{aligned} & \frac{\left\{ (L + L_e) \omega - \frac{1}{C \omega} \right\} I \omega}{\sqrt{R^2 + \left\{ (L + L_e) \omega - \frac{1}{C \omega} \right\}^2}} \cdot \frac{d L_e}{d I} \\ & + \sqrt{R^2 + \left\{ (L + L_e) \omega - \frac{1}{C \omega} \right\}^2} = \frac{R^2 + X \frac{d I X}{d I}}{\sqrt{R^2 + X^2}} > 0. \end{aligned}$$

1) O. Martienssen, Phys. Ztschr. II. S. 448. 1910; weitere Literatur vgl. Schunck-Zenneck, Jahrb. d. drahtl. Tel. 19. S. 170. 1922.

2) Schunck-Zenneck, a. a. O.

§ 3. Einfache Kreise. Störungsrechnungen

Zur Kontrolle der hier gewonnenen Ergebnisse wollen wir jetzt die einfachen Wechselstromkreise auch nach der ersten Methode der Störungsrechnung behandeln und zwar für den Fall, daß wir nur einen stromabhängigen Leiter im Kreise haben. Wir betrachten zwei Fälle: 1. als stromabhängiger Leiter liegt eine veränderliche Induktivität (Eisendrossel) im Kreise; 2. das Wechselstromsystem enthält einen stromveränderlichen Ohmschen Widerstand (Lichtbogen).

Fall 1. Der lineare Leiter des Systems bestehe aus einer eisenfreien Induktivität L , einem Ohmschen Widerstand R und einer Kapazität C . Die Spannung am stromabhängigen Leiter e_2 sei in der Form gegeben:

$$(16) \quad e_2 = \frac{d \Phi(i)}{dt} = \frac{d \Phi(i)}{di} \frac{di}{dt}.$$

Hiermit erhält man für die Spannungsgleichung:

$$(17) \quad L \frac{di}{dt} + Ri + \frac{1}{C} \int i dt + \frac{d \Phi(i)}{di} \frac{di}{dt} = e.$$

Für eine Stromänderung Δi , die durch eine Störung hervorgerufen wird, ergibt sich unter Vernachlässigung der Größen klein von zweiter Ordnung¹⁾:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left\{ L + \frac{d \Phi(i)}{di} \right\} \frac{d^2 \Delta i}{dt^2} + \left\{ 2 \frac{d \Phi'(i)}{dt} + R \right\} \frac{d \Delta i}{dt} \\ + \left\{ \frac{d^2 \Phi'(i)}{dt^2} + \frac{1}{C} \right\} \Delta i = \Delta i \frac{de}{di}. \end{array} \right.$$

Wir machen nun die Annahme, daß man $\Phi(i)$ in folgende Fourierreihe entwickeln kann:

$$(19) \quad \frac{d \Phi(i)}{di} = \Phi'(i) = A_0 + A_2 \cos 2\omega t + A_4 \cos 4\omega t + \dots$$

Unter Zugrundelegung des Dreyfußschen Ansatzes für die Sättigung der Eisendrossel kann man bekanntlich leicht diese Fourierreihe ableiten.²⁾

In Fällen, in denen diese Entwicklung nicht möglich ist (Hysteresis), wo z. B. das Glied mit $\cos \omega t$ nicht verschwindet, hat man dann die Betrachtung, wie später angegeben wird, durchzuführen.

1) E. J. Routh, Stability of a given estate of motion, London 1877.

2) Schunck-Zenneck, a. a. O. u. a.

Unter der Voraussetzung, daß die Reihe schnell konvergiert, können wir hier in erster Annäherung schreiben:

$$(19a) \quad \Phi'(i) = A_0 + A_2 \cos 2\omega t.$$

Die Koeffizienten A_0 und A_2 sind hierbei unabhängig von der Zeit. Sie können aber irgendwelche Funktionen der Amplitude i_0 des Wechselstromes sein bzw. der Effektivwerte. Mit diesem Ansatz für $\Phi'(i)$ erhält man für die Störungsgleichung, indem man $\frac{de}{di} = 0$ setzt.

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \{(L + A_0) + A_2 \cos 2\omega t\} \frac{d^3 di}{dt^3} \\ + \{R - 4\omega A_2 \sin 2\omega t\} \frac{d^2 di}{dt^2} \\ + \left\{ \frac{1}{C} - 4\omega^2 A_2 \cos 2\omega t \right\} di = 0. \end{array} \right.$$

Diese Differentialgleichung kann man nach Lord Rayleigh¹⁾ mit Hilfe eines Fourierreihenansatzes lösen. Unter der Annahme, daß die Reihe rasch konvergiert, kann man dann als erste Näherung der Lösung als Differentialgleichung ansetzen:

$$(21) \quad di = c e^{\alpha t} \sin(\omega t - \varphi).$$

Mit diesem Ansatz erhält man unter Vernachlässigung der Glieder mit $\sin 3\omega t \cos 3\omega t$ wegen der Konvergenz und indem man alle Glieder mit $\sin \omega t$ und $\cos \omega t$ getrennt für sich Null setzt:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha^2 \left\{ (L + A_0) - \frac{A_2}{2} \right\} + \alpha \left\{ \left(L + A_0 + \frac{A_2}{2} \right) 2\omega \operatorname{tg} \varphi + R \right\} \\ + R\omega \operatorname{tg} \varphi + \left\{ -\omega^2 \left(L + A_0 - \frac{A_2}{2} \right) + \frac{1}{C} \right\} = 0, \\ -\alpha^2 \left\{ L + A_0 + \frac{A_2}{2} \right\} \operatorname{tg} \varphi + \alpha \left\{ 2\omega \left(L + A_0 - \frac{A_2}{2} \right) - R \operatorname{tg} \varphi \right\} \\ + R\omega + \left\{ \omega^2 \left(L + A_0 + \frac{A_2}{2} \right) - \frac{1}{C} \right\} = 0. \end{array} \right.$$

Der Amplitudenfaktor c fällt hierbei heraus und die Amplitude bleibt unbestimmt, was aber für unsere Stabilitätsbetrachtung ohne Belang ist. Für die Stabilität des Systems ist der Exponent α maßgebend mit seinem Vorzeichen. Ist α reell und

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 15. S. 229. 1883 u. 24. S. 145. 1887.

positiv, so wächst $\varepsilon^{\alpha t}$ mit der Zeit und wird beliebig groß, d. h. das System ist labil. Ist dagegen α reell und negativ, so verschwindet die Störung mit der Zeit. Ist endlich α imaginär oder komplex, so kommt es, wie schon bereits Lord Rayleigh, Routh u. a.¹⁾ gezeigt haben, nur auf das Vorzeichen des reellen Teiles an. Der imaginäre Teil ändert nur die Frequenz und gefährdet nicht die Stabilität des Systems. Aus den beiden obigen Gleichungen ergibt sich für α :

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha^4 \left\{ (L + A_0)^2 - \frac{A_2^2}{4} \right\} + 2\alpha^3 R(L + A_0) + \alpha^2 \left\{ 2(L + A_0) \frac{1}{C} + R^2 \right. \\ \left. + 2\omega^2 \left((L + A_0)^2 - \frac{A_2^2}{4} \right) \right\} + \alpha \left\{ 2\omega^2 R(L + A_0) + 2R \frac{1}{C} \right\} \\ + \left\{ \omega^4 \left((L + A_0)^2 - \frac{A_2^2}{4} \right) - 2\omega^2 (L + A_0) \frac{1}{C} + \omega^2 R^2 + \frac{1}{C^2} \right\} = 0. \end{array} \right.$$

Die Bedingung dafür, daß alle reellen und die reellen Teile der komplexen Wurzeln dieser Gleichung negativ sind lautet nach Routh und Hurwitz²⁾:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1. \quad 2(L + A_0)R > 0, \\ 2. \quad 2R \left\{ (L + A_0)(R^2 + (L + A_0)^2 \omega^2 - \frac{A_2^2}{4} \omega^2) \right. \\ \left. + \frac{1}{C} \left((L + A_0)^2 + \frac{A_2^2}{4} \right) \right\} > 0, \\ 3. \quad 4R^2 \frac{1}{C} \left\{ 4\omega^2 (L + A_0)^3 + \frac{1}{C} \frac{A_2^2}{4} + R^2 (L + A_0) \right\} > 0, \\ 4. \quad \omega^2 \left\{ \left(L\omega + A_0\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2 - \frac{A_2^2 \omega^2}{4} + R^2 \right\} > 0. \end{array} \right.$$

Von diesen vier Bedingungen sind die erste und dritte immer erfüllt, weil der Koeffizient A_0 als Mittelwert des Selbstinduktionskoeffizienten über eine Periode (Gl. 19a) stets positiv sein muß, ebenso wie die Größen L, R, C . Ferner kann man zeigen, daß auch die zweite Bedingung immer erfüllt sein muß. Die oben angenommene Fourierentwicklung (Gl. 19a) entspricht in unserem Beispiel bekanntlich folgender Funktion:

$$(25) \quad \Phi(i) = \frac{a}{1 + \pi^2 i_0^2 \sin^2 \omega t}, \text{ wo } a, \omega = \text{const.}$$

1) Lord Rayleigh, a. a. O.; Routh, a. a. O., H. Busch, a. a. O., S. 39 ff.

2) Routh, a. a. O., Hurwitz, Mathem. Ann. 46, S. 273. 1895.

Berechnet man mit Hilfe dieser Funktion die Koeffizienten A_0 und A_2 , so läßt sich leicht zeigen, daß der Quotient $\frac{A_2}{2A_0}$ niemals > 1 werden kann, oder: $A_0 \geq \frac{A_2}{2}$.

Es ist also nur die vierte Bedingung entscheidend. Diese kann man aber in der Form schreiben:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} L\omega + A_0\omega - \frac{A_2\omega}{2} - \frac{1}{C\omega} \\ \cdot \left\{ L\omega + A_0\omega + \frac{A_2\omega}{2} - \frac{1}{C\omega} \right\} + R^2 > 0, \end{array} \right.$$

wobei man ω^2 als einen stets positiven Faktor fortläßt. Wie bereits in einer Arbeit von H. Winter-Günther¹⁾ gezeigt worden ist, kann man für $A_0 + \frac{A_2}{2}$ den nach Schunck-Zenneck definierten Induktionskoeffizienten L_e der stromveränderlichen Drossel einsetzen. (Ist nämlich $L_e \omega i_0 \cos \omega t$ die Grundschwingung der Spannung an der stromveränderlichen Spule unter der Voraussetzung sinusförmigen Wechselstromes — also $i = i_0 \sin \omega t$, so hat man:

$$(27) \quad e_D = L_e \omega i_0 \cos \omega t = (A_0 + A_2 \cos 2\omega t) i \cos \omega t = \Phi'(i) \frac{di}{dt}.$$

Setzt man den Wert von $\Phi'(i)$ in die obige Gleichung ein (27), so ergibt sich das oben hingeschriebene Resultat.)

In derselben Weise kann man nun auch zeigen, daß:

$$(28) \quad A_0 \left(A_0 - \frac{A_2}{2} \right) = \omega \frac{d L_e i}{d i_0} = \frac{d e_D}{d i_0}$$

ist. Denn schreibt man die Spannung am stromveränderlichen Leiter in der Form: $\frac{d e_D}{d i_0} \cdot i_0 \sin \omega t$ unter der Voraussetzung sinusförmigen Wechselstromes $i = i_0 \sin \omega t$, so erhält man:

$$\frac{d e_D}{d i_0} \cdot i_0 \sin \omega t = \Phi'(i_0) i_0 \sin \omega t = (A_0 + A_2 \cos 2\omega t) \cdot i_0 \sin \omega t.$$

Hieraus folgt dann das oben angeschriebene Resultat (Gl. 28).

1) H. Winter-Günther, Jahrb d. drahtl. Tel. 34, S. 41. 1929;
Schunck-Zenneck, a. a. O.

Unter Benutzung dieser Beziehungen (Gl. 27 und Gl. 28) kann man nun die Stabilitätsbedingung (Gl. 26) in der Form schreiben:

$$(29a) \quad \left\{ L \omega + L_e \omega - \frac{1}{C \omega} \right\} \left\{ L \omega + \frac{d L_e \omega i_0}{d i_0} - \frac{1}{C \omega} \right\} + R^2 > 0$$

oder

$$(29) \quad \begin{cases} \left\{ L \omega + L_e \omega - \frac{1}{C \omega} \right\} \frac{d \left[\left(L \omega + L_e \omega - \frac{1}{C \omega} \right) i_0 \right]}{d i_0} \\ + R^2 = X \frac{d X i_0}{d i_0} + R^2 > 0. \end{cases}$$

Man sieht, daß diese Bedingung identisch ist mit der für daselbe Beispiel auf S. 426 in anderer Weise abgeleiteten (Gl. 15d) bis auf den Faktor $\sqrt{R^2 + X^2}$, der die Impedanz des Kreises bedeutet, also stets positiv ist und deshalb für die Stabilitätsbedingung unwesentlich wird. Hiermit wird aber die obige Bedingung identisch mit dem aus den Energiebetrachtungen sich ergebenden Kaufmannschen Kriterium.

Es mag bei der obigen Ableitung des Stabilitätskriteriums auf den ersten Blick hin befremdlich erscheinen, daß man für den Exponenten α eine Bestimmungsgleichung vom vierten Grade erhält. Es hat danach den Anschein, als ob man entsprechend den vier Wurzeln der Gleichung vier partikuläre Integrale für unsere Differentialgleichung erhielte, während sich das allgemeine Integral tatsächlich nur aus zwei partikulären zusammensetzt. In der Tat ist der vierte Grad der Bestimmungsgleichung für α auch nur scheinbar. Wie schon Rayleigh¹⁾ gezeigt hat, müssen die Wurzeln von α die Eigenschaft haben, daß man wieder Wurzeln von α erhält, wenn man die imaginären Teile von α um ganzzahlige Vielfache der Frequenz ω vermehrt. Mit Hilfe dieser Bedingungen kann man dann den Grad der Gleichung für α um zwei erniedrigen, eine Operation, die aber im vorliegenden Falle ziemlich kompliziert wird.

Fall 2. Wir betrachten nun das folgende Beispiel: Der stromabhängige Leiter bestehe aus einem variablen Ohmschen Widerrand, z. B. einem Lichtbogen. Die Spannung an dem-

1) Lord Rayleigh, a. a. O.

selben sei durch $e_2 = e_B$ gegeben. Der lineare Leiter enthalte konstante Induktivität, Kapazität und Ohmschen Widerstand. Dann lautet die Spannungsgleichung in diesem Fall:

$$(30) \quad L \frac{di}{dt} + Ri + \frac{1}{C} \int i dt + e_B = e.$$

Für eine Stromänderung Δi ergibt sich die Störungsgleichung mit der Annahme $\frac{de}{di} = 0$ zu:

$$(31) \quad L \frac{d^2 \Delta i}{dt^2} + \left(R + \frac{de_B}{di} \right) \frac{d \Delta i}{dt} + \left(\frac{1}{C} + \frac{de'_B}{dt} \right) \Delta i = 0.$$

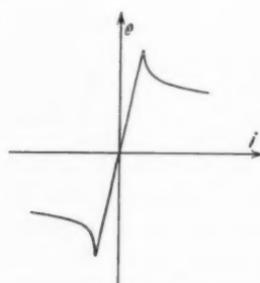
Hierbei bedeutet e'_B den Widerstand des Lichtbogens zu jedem Zeitpunkt. Wir gehen nun wieder so vor, daß wir für

die Spannung am stromabhängigen Leiter eine Fourierreihe ansetzen. Die Art der Fourierreihe hängt hierbei von der Form ab, die die Stromspannungscharakteristik des Leiters besitzt.

Wir wollen in unserem vorliegenden Falle als Charakteristik des stromabhängigen Leiters die Wechselstromcharakteristik eines Lichtbogens in der Form von Fig. 8 annehmen, indem wir dabei die Hysterese des Bogens vernachlässigen. Fig. 9 zeigt den momentanen Widerstand

Fig. 8

Schematische Wechselstromcharakteristik eines elektrischen Lichtbogens



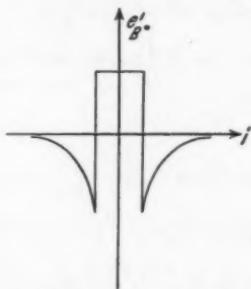
in Abhängigkeit von i , wie man sie leicht aus Fig. 8 heraus graphisch ableiten kann. Dann ergibt sich für $e'_B(t)$ als periodische aber nicht sinusförmige Funktion der Zeit:

$$(32) \quad \frac{de_B}{di} = e'_B = \sum_0^{\infty} A_n \cos n \omega t.$$

Es fragt sich nun, ob auch hier das Glied $A_1 \cos \omega t$ wie im Fall 1 verschwindet. Wie man leicht zeigen kann, ist das jedenfalls dann der Fall, wenn e'_B folgende Bedingung erfüllt:

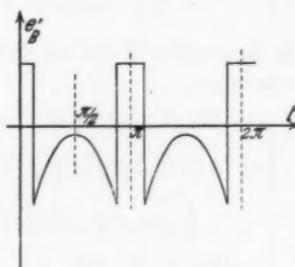
$$(33) \quad e'_B(t) = e'_B(\pi - t).$$

Wie man sich leicht an Hand der Figg. 8 und 9 überlegen kann, ist diese Bedingung stets dann erfüllt, wenn man den Lichtbogen als hysteresefrei ansehen kann. Fig. 10 zeigt zur Bestätigung dessen e'_B in Abhängigkeit von t . Aber auch dann, wenn der Lichtbogen eine Hysterese besitzt, wird man



Abhängigkeit des momentanen
Widerstandes $e'_B = \frac{de_B}{di}$
von i

Fig. 9



Abhängigkeit des momentanen
Widerstandes $e'_B = \frac{de_B}{di}$
von der Zeit t

Fig. 10

immer noch das Glied $A_1 \cos \omega t$ bzw. A_1 , als verhältnismäßig kleine Größe mit guter Annäherung vernachlässigen können.

Auf Grund dieser Überlegungen erhalten wir für e'_B in erster Näherung:

$$(34) \quad e'_B = A_0 + A_2 \cos 2\omega t$$

und hiermit ergibt sich für die Störungsgleichung:

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} L \frac{d^2 \Delta i}{dt^2} + (R + A_0 + A_2 \cos 2\omega t) \frac{d \Delta i}{dt} \\ \quad + \left(\frac{1}{C} - 2\omega A_2 \sin 2\omega t \right) \Delta i = 0. \end{array} \right.$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung machen wir wieder in erster Näherung den Ansatz:

$$(21) \quad \Delta i = c \cdot e^{\alpha t} \sin (\omega t - \varphi).$$

Man erhält dann in der gleichen Weise wie in Fall 1 unter Vernachlässigung der mit $\cos 3\omega t$ und $\sin 3\omega t$ multiplizierten Glieder folgende Bestimmungsgleichung für α :

$$(36) \left\{ \begin{array}{l} L^2 \alpha^4 + 2L(R + A_0)\alpha^3 \\ \quad + \left\{ 2L \left(\frac{1}{C} + \omega^2 L \right) + (R + A_0)^2 - \frac{1}{4} A_2^2 \right\} \alpha^2 \\ \quad + \alpha \left\{ 2(R + A_0) \left(\frac{1}{C} + \omega^2 L \right) \right\} \\ \quad + \left\{ \left(\frac{1}{C} - \omega^2 L \right)^2 + (R + A_0)^2 \omega^2 - \frac{A_2^2}{4} \omega^2 \right\} = 0. \end{array} \right.$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich die folgenden Stabilitätsbedingungen:

$$(37) \left\{ \begin{array}{l} 1. \quad 2L(R + A_0) > 0, \\ 2. \quad 2L(R + A_0) \left\{ L \left(\frac{1}{C} + \omega^2 L \right) + (R + A_0)^2 - \frac{A_2^2}{4} \right\} > 0, \\ 3. \quad 4 \frac{L}{C} (R + A_0)^2 \left\{ 4\omega^2 L^2 + (R + A_0)^2 - \frac{A_2^2}{4} \right\} > 0, \\ 4. \quad \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2 \omega^2 + (R + A_0)^2 \omega^2 - \frac{A_2^2}{4} \omega^2 > 0. \end{array} \right.$$

Die vierte Bedingung kann man dabei wieder in folgender Form schreiben:

$$(38a) \quad \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2 + \left\{ (R + A_0) - \frac{A_2}{2} \right\} \left\{ (R + A_0) + \frac{A_2}{2} \right\} > 0$$

oder

$$(38b) \quad \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2 + (R + R_B) \frac{d \{(R + R_B)i\}}{di} > 0,$$

wo:

$$(39a) \quad R_B = A_0 - \frac{A_2}{2}$$

und:

$$(39b) \quad \frac{d R_B i}{di} = A_0 + \frac{A_2}{2}$$

gesetzt worden ist. R_B könnte man hierbei dann in Analogie zur veränderlichen Selbstinduktion als wirksamen Widerstand bezeichnen. Im übrigen lassen sich die Gl. (39a) und (39b) in derselben Weise ableiten, wie das bei den entsprechenden Beziehungen im Falle 1 geschehen ist. Man hat nur als Grundschwingung der Spannung an dem veränderlichen Widerstand anzusetzen:

$$(39c) \quad e_B = e'_B i = (A_0 + A_2 \cos 2\omega t) i_0 \sin \omega t.$$

Der auf diese Weise berechnete wirksame Widerstand R_B kann nun, wie man leicht einsieht, niemals negativ werden. Es würde das heißen, daß das System unter der Voraussetzung sinusförmiger Spannung dauernd Leistung abgibt, was unmöglich ist. Hieraus kann man schließen, daß dauernd $A_0 > \frac{A_2}{2}$ sein muß.

Macht man für e_B folgende Annahmen unter Zugrundelegung von Fig. 8:

$$(40) \quad \begin{cases} e_B = k i & \text{für } 0 \leq i \leq a, \\ e_B = \frac{m}{i} + n & \text{für } a \leq i \leq b, \end{cases}$$

so ergibt sich für die analytische Form von e'_B :

$$(40a) \quad \begin{cases} e'_B = k & \text{für } 0 \leq t \leq t_1, \\ e'_B = -\frac{m}{i^2} = -\frac{m}{i_0^2 \sin^2 \omega t} & \text{für } t_1 \leq t \leq t_2, \\ e'_B = k & \text{für } t_2 \leq t \leq t_3. \end{cases}$$

Unter diesen Annahmen kann man nun die Fourierkoeffizienten A_0 und A_2 unseres Ansatzes für e'_B berechnen. Man erhält:

$$(40b) \quad \begin{cases} A_0 = \frac{2\pi}{t_3^2} k [t]_{t_0}^{t_1} + \frac{2m}{i_0^2 t_3} \left[\operatorname{ctg} \frac{\pi t}{t_3} \right]_{t_1}^{t_2} + \frac{2\pi}{t_3^2} k [t]_{t_2}^{t_3}, \\ A_2 = \frac{1}{t_3} k \left[\sin \frac{2\pi t}{t_3} \right]_{t_0}^{t_1} + \frac{2m}{i_0^2 t_3} \left[\operatorname{ctg} \frac{\pi t}{t_3} \right]_{t_1}^{t_2} + \frac{4m}{i_0^2 t_3} \left[\frac{\pi t}{t_3} \right]_{t_1}^{t_2} \\ \quad + \frac{1}{t_3} k \left[\sin \frac{2\pi t}{t_3} \right]_{t_2}^{t_3}. \end{cases}$$

Eine Abschätzung der beiden Koeffizienten zeigt aber, daß $|A_0| > \left| \frac{A_2}{2} \right|$. Hieraus folgt aber, daß die obige Ungleichung nur dann erfüllt werden kann, wenn stets $A_0 > 0$ ist.

Mit diesem Resultat sieht man aber sofort, daß von den vier Stabilitätsbedingungen [Gl. (37)] stets die ersten drei erfüllt sind. Vergleicht man nun die vierte Stabilitätsbedingung in der Form von Gl. (38b) S. 434 mit der im Beispiel 3 S. 426 aufgestellten, so sieht man, daß sie identisch ist mit dem Kaufmannschen Kriterium bis auf den stets positiven Faktor:

$$\sqrt{\frac{1}{(R_B + R)^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{(R + R_B)^2 + X^2}}.$$

Schließlich soll zu dem oben behandelten Fall eines veränderlichen Ohmschen Widerstandes noch gesagt werden, daß, wenn die Größe e'_B nicht in der angegebenen Form in eine Fourierreihe von $2\omega t$ entwickelt werden kann, so ändert das an sich nichts an dem ganzen Rechengang. Ist z. B. die Entwicklung nur nach $\omega \cdot t$ möglich, so hat man dann nur als Lösung der Störungsgleichung anzusetzen:

$$(21a) \quad \Delta i = c \varepsilon^{\alpha t} \sin \left(\frac{\omega t}{2} - \varphi \right).$$

Die Rechnung verläuft genau so wie oben. Nur lassen sich in diesem Falle die Stabilitätsbedingungen nicht so einfach physikalisch interpretieren, wie das oben geschehen ist.

Zusammenfassend kann als Resultat dieses Paragraphen gesagt werden, daß ein der Kaufmannschen Bedingung entsprechendes Kriterium allgemein für einfache Wechselstromkreise gültig ist.

II. Verzweigte Wechselstromkreise

§ 1. Verzweigte Gleichstromkreise

Wir wollen nun eine weitere Gruppe von Beispielen auf ihre Stabilität hin untersuchen und zwar sollen verzweigte Stromkreise betrachtet werden, wie sie in dem schon genannten Buch von H. Busch¹⁾ behandelt worden sind. Wir wollen hier die Betrachtungen auf Wechselstromkreise ausdehnen und werden zunächst kurz einiges von den Untersuchungen von H. Busch wiederholen.

Wir betrachten folgendes Gleichstromsystem, das in Fig. 13a wiedergegeben ist. Allgemein gesprochen besteht es aus Gleichstromquelle, einem linearen Leiter und einer Stromverzweigung, die miteinander in Reihe geschaltet sind. Die Stromverzweigung selbst besteht aus zwei Ästen. Der eine ist ein linearer Leiter, während der andere ein stromveränderliches Glied enthält. Für das System gelten folgende Gleichungen:

$$(41) \quad \begin{cases} I = I_1 + I_2, \\ E_a = RI + E_B = E + E_B, \\ E_a = RI + R_1 I_1 = E + E_1. \end{cases}$$

1) H. Busch, a. a. O., S. 22ff.

e_2 sei die Spannung an dem stromveränderlichen Leiter der Verzweigung, der z. B. ein elektrischer Lichtbogen sei.

Wie H. Busch schon gezeigt hat, ist es hier nicht zulässig, das System als Ganzes zu behandeln. Wir haben hier ein System mit zwei Freiheitsgraden und müssen dementsprechend die beiden Kreise für sich untersuchen. Bei der Anwendung der Störungsrechnung (S. 419 f.) nehmen wir an, daß durch eine Störung im Kreise 1 der Strom I_1 um ΔI_1 und im Kreise 2 I_2 um ΔI_2 geändert worden sei. Dann lauten die Spannungs-gleichungen mit $I = I_1 + I_2$ und $\Delta I = \Delta I_1 + \Delta I_2$:

$$(42) \begin{cases} E_a(I + \Delta I) = E(I + \Delta I) + E_1(I_1 + \Delta I_1) + L_1 \frac{d \Delta I_1}{dt}, \\ E_a(I + \Delta I) = E(I + \Delta I) + E_B(I_2 + \Delta I_2) + L_2 \frac{d \Delta I_2}{dt}. \end{cases}$$

Diese Annahmen führen, wie Busch gezeigt hat, auf die beiden Stabilitätsbedingungen:

$$(43) \begin{cases} \frac{\left(\frac{dE}{dI} + \frac{dE_1}{dI_1}\right) - \frac{dE_a}{dI}}{L_1} + \frac{\left(\frac{dE}{dI} + \frac{dE_B}{dI_2}\right) - \frac{dE_a}{dI}}{L_2} > 0, \\ \frac{dE_B}{dI_2} \frac{dE_1}{dI_1} - \left(\frac{dE_B}{dI_2} + \frac{dE_1}{dI_1}\right) \left(\frac{dE_a}{dI} - \frac{dE}{dI}\right) > 0. \end{cases}$$

Wie H. Busch weiter nachgewiesen hat, lassen sich diese beiden Bedingungen in die folgenden drei aufspalten:

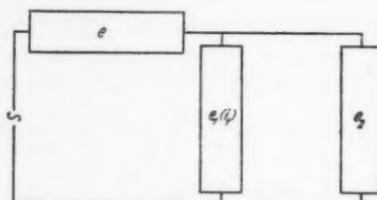
$$(43a) \begin{cases} \left(\frac{dE}{dI} + \frac{dE_1}{dI_1}\right) - \frac{dE_a}{dI} = R + R_1 - \frac{dE_a}{dI} > 0; \\ \left(\frac{dE}{dI} + \frac{dE_B}{dI_2}\right) - \frac{dE_a}{dI} = R + \frac{dE_B}{dI_2} - \frac{dE_a}{dI} > 0; \\ \frac{dE_B}{dI_2} \frac{dE_1}{dI_1} - \left(\frac{dE_B}{dI_2} + \frac{dE_1}{dI_1}\right) \left(\frac{dE_a}{dI} - \frac{dE}{dI}\right) \\ = R_1 \frac{dE_B}{dI_2} - \left(\frac{dE_B}{dI_2} + R_1\right) \left(\frac{dE_a}{dI} - R\right) > 0. \end{cases}$$

Diese drei Bedingungen sind notwendig und hinreichend für die Stabilität des Systems. Hierbei ist die dritte Bedingung identisch mit dem Kaufmannschen Kriterium angewandt auf die Gesamtcharakteristik des Systems.

§ 2. Wechselstrom

In analoger Weise wollen wir die Stabilität folgenden Wechselstromsystems untersuchen, dessen schematisches Schaltbild Fig. 11 zeigt. Allgemein gesprochen ist es dasselbe System, das H. Busch für den Fall des Gleichstrombetriebes behandelt hat (vgl. S. 436). In analoger Weise besteht es aus einer Spannungsquelle (hier natürlich Wechselspannung), einem linearen Leiter und einer Stromverzweigung, die in Reihe geschaltet sind. Die Stromverzweigung bestehe wieder aus zwei parallel geschalteten Leitern, von denen der eine linear und

der andere stromabhängig ist. Wir untersuchen hier also auch wieder nur solche Wechselstromsysteme, die nur ein stromabhängiges Glied enthalten. Wir betrachten auch hier zunächst den Fall, daß als stromveränderliches Glied eine Selbstinduktion, z. B. Eisendrossel im Kreise



Schaltungsschema
des verzweigten Wechselstromkreises

Fig. 11

liege. Im übrigen wollen wir annehmen, daß jeder Leiter des Systems Selbstinduktion, Kapazität und Ohmschen Widerstand besitze.

Fig. 15a zeigt die ausführliche Schaltung, wobei alle Größen L , C und R konstant sind mit Ausnahme des Selbstinduktionskoeffizienten der Eisendrossel.

Die Spannungsgleichung lautet jetzt folgendermaßen:

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} e = L \frac{di}{dt} + Ri + \frac{1}{C} \int i dt + \frac{d\Phi(i_1)}{dt} \\ \quad \quad \quad + R_1 i_1 + \frac{1}{C_1} \int i_1 dt \\ 0 = L_2 \frac{di_2}{dt} + R_2 i_2 + \frac{1}{C_2} \int i_2 dt - \frac{d\Phi(i_1)}{dt} \\ \quad \quad \quad - R_1 i_1 - \frac{1}{C_1} \int i_1 dt. \end{array} \right.$$

Bei demjenigen Leiter, der die Eisendrossel enthält, sind die Eisenverluste der Drossel mit dem Widerstand R zusammen-

gefaßt. $\frac{d \Phi(i_1)}{dt}$ bedeutet hier wieder die Spannung an der stromveränderlichen Drossel. Hieraus erhält man mit

$$(45) \quad i = i_1 + i_2$$

für die Störungsgleichungen, wenn sich i_1 um Δi_1 und i_2 um Δi_2 ändern:

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \{L + \Phi'(i_1)\} \frac{d \Delta i_1}{dt} + \left\{ \frac{d \Phi'(i_1)}{dt} + (R + R_1) \right\} \Delta i_1 \\ \quad + \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_1} \right) \int \Delta i_1 dt + L \frac{d \Delta i_2}{dt} + R \Delta i_2 + \frac{1}{C} \int \Delta i_2 dt, \\ 0 = \Phi'(i_1) \frac{d \Delta i_1}{dt} + \left\{ \frac{d \Phi'(i_1)}{dt} + R_1 \right\} \Delta i_1 + \frac{1}{C_1} \int \Delta i_1 dt \\ \quad - L_2 \frac{d \Delta i_2}{dt} - R_2 \Delta i_2 - \frac{1}{C_2} \int \Delta i_2 dt, \end{array} \right.$$

wobei $\Phi'(i_1) = \frac{d \Phi(i_1)}{di_1}$ und $\frac{de}{di} = 0$ gesetzt worden sind.

Eliminiert man Δi_2 aus den beiden Gleichungen, so erhält man für Δi_1 :

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^4 \Delta i_1}{dt^4} \{L L_2 + (L_2 + L) \Phi'(i_1)\} + \frac{d^3 \Delta i_1}{dt^3} \left\{ \left(4 \frac{d \Phi'(i_1)}{dt} + R_1 \right) \right. \\ \cdot (L_2 + L) + \Phi'(i_1)(R_2 + R) + (R_2 L + R L_2) \left. \right\} + \frac{d^3 \Delta i_1}{dt^3} \\ \cdot \left\{ \left(6 \frac{d^2 \Phi'(i_1)}{dt^2} + \frac{1}{C_1} \right) (L_2 + L) + \left(3 \frac{d \Phi'(i_1)}{dt} + R_1 \right) (R_2 + R) \right\} \\ + \Phi'(i_1) \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right) + R R_2 + \left(\frac{L_2}{C} + \frac{L}{C_2} \right) \left. \right\} + \frac{d \Delta i_1}{dt} \\ \cdot \left\{ 4 \frac{d^3 \Phi'(i_1)}{dt^3} (L_2 + L) + \left(3 \frac{d^2 \Phi'(i_1)}{dt^2} + \frac{1}{C_1} \right) (R_2 + R) \right\} \\ + \left(2 \frac{d \Phi'(i_1)}{dt} + R_1 \right) \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right) + \left(\frac{R}{C_2} + \frac{R_2}{C} \right) \left. \right\} + \Delta i \\ \cdot \left\{ \frac{d^4 \Phi'(i_1)}{dt^4} (L_2 + L) + \frac{d^3 \Phi'(i_1)}{dt^3} (R_2 + R) \right. \\ \left. + \left(\frac{d^2 \Phi'(i_1)}{dt^2} + \frac{1}{C_1} \right) \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right) + \frac{1}{C_2 C} \right\} = 0. \end{array} \right.$$

Setzt man für $\Phi'(i_1)$ wieder in erster Näherung:

$$(19a) \quad \Phi'(i_1) = A_0 + A_1 \cos 2 \omega t,$$

so erhält man die Differentialgleichung:

$$(47 \text{ a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^4 A i_1}{dt^4} \{k_1 + k_2 \cos 2\omega t\} + \frac{d^3 A i_1}{dt^3} \{k_3 + k_4 \cos 2\omega t\} \\ + k_5 \sin 2\omega t\} + \frac{d^2 A i_1}{dt^2} \{k_6 + k_7 \cos 2\omega t + k_8 \sin 2\omega t\} \\ + \frac{d A i_1}{dt} \{k_9 + k_{10} \cos 2\omega t + k_{11} \sin 2\omega t\} \\ + A i \{k_{12} + k_{13} \cos 2\omega t + k_{14} \sin 2\omega t\} = 0, \end{array} \right.$$

wo die Koeffizienten k folgende Bedeutung haben:

$$\begin{aligned} k_1 &= L L_2 + (L_2 + L) A_0; & k_2 &= (L_2 + L) A_2, \\ k_3 &= R_1 (L_2 + L) + A_0 (R_2 + R) + (R_2 L + R L_2); & k_4 &= (R_2 + R) A_2, \\ k_5 &= -8 A_2 \omega (L_2 + L); & k_6 &= R_1 (R_2 + R) + \frac{1}{C_1} (L_2 + L) \\ &\quad + A_0 \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right) + R R_2 + \left(\frac{L_2}{C} + \frac{L}{C_2} \right), \\ k_7 &= -24 \omega^2 A_2 (L_2 + L) + A_2 \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right); & k_8 &= -6 \omega A_2 (R_2 + R), \\ k_9 &= R_1 \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right) + \frac{1}{C_1} (R_2 + R) + \left(\frac{R}{C_2} + \frac{R_2}{C} \right); \\ k_{10} &= -12 \omega^2 A_2 (R_2 + R), \\ k_{11} &= 32 \omega^3 A_2 (L_2 + L) - 4 \omega A_2 \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right); \\ k_{12} &= \frac{1}{C_2 C} + \frac{1}{C_1} \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right), \\ k_{13} &= 16 \omega^4 A_2 (L_2 + L) - 4 \omega^3 A_2 \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right); \\ k_{14} &= 8 \omega^3 A_2 (R_2 + R). \end{aligned}$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung machen wir mit Lord Rayleigh wieder den Ansatz:

$$(21) \quad A i_1 = c \cdot e^{\alpha t} \sin (\omega t - \varphi).$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes erhält man unter Vernachlässigung der Glieder mit $\cos 3\omega t$ und $\sin 3\omega t$ und unter Streichung des Amplitudenfaktors c :

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[\alpha^4 \left(k_1 - \frac{k_2}{2} \right) + \alpha^3 \left(k_3 - \frac{k_4}{2} \right) + \alpha^2 \left\{ -6 \omega^2 \left(k_1 - \frac{k_2}{2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \left(k_6 - \frac{k_7}{2} \right) \right\} + \alpha \left\{ k_9 - 3 \omega^2 \left(k_3 - \frac{k_4}{2} \right) \right\} + \left\{ \omega^4 \left(k_1 - \frac{k_2}{2} \right) \right. \\ \left. - \omega^2 \left(k_6 - \frac{k_7}{2} \right) + k_{12} \right] \left[\alpha^3 4 \omega \left(k_1 + \frac{k_2}{2} \right) + \alpha^2 3 \omega \right. \\ \left. \cdot \left(k_3 + \frac{k_4}{2} \right) + \alpha \left\{ -4 \omega^3 \left(k_1 + \frac{k_2}{2} \right) + 2 \omega \left(k_6 + \frac{k_7}{2} \right) \right\} \right] \\ \left. + \omega \left\{ k_9 - \omega^2 \left(k_3 + \frac{k_4}{2} \right) \right\} \right] \operatorname{tg} \varphi = 0. \end{array} \right.$$

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} - \left[\alpha^4 \left(k_1 + \frac{k_2}{2} \right) + \alpha^3 \left(k_3 + \frac{k_4}{2} \right) + \alpha^2 \left\{ - 6 \omega^2 \left(k_1 + \frac{k_2}{2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \left(k_6 + \frac{k_7'}{2} \right) \right\} + \alpha \left\{ k_9 - 3 \omega^2 \left(k_3 + \frac{k_4}{2} \right) \right\} + \left\{ \omega^4 \left(k_1 + \frac{k_2}{2} \right) \right. \\ \left. - \omega^2 \left(k_6 + \frac{k_7'}{2} \right) + k_{12} \right] \tan \varphi + \left[\alpha^3 4 \omega \left(k_1 - \frac{k_2}{2} \right) + \alpha^2 3 \omega \right. \\ \cdot \left(k_3 - \frac{k_4}{2} \right) + \alpha \left\{ - 4 \omega^3 \left(k_1 - \frac{k_2}{2} \right) + 2 \omega \left(k_6 - \frac{k_7'}{2} \right) \right\} \\ \left. + \omega \left\{ k_9 - \omega^2 \left(k_3 - \frac{k_4}{2} \right) \right\} \right] = 0, \end{array} \right.$$

wo $k_7' = A_2 \left(\frac{1}{C_2} + \frac{1}{C} \right)$ ist. Hieraus ergibt sich als Bestimmungsgleichung für α :

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha^8 \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) + \alpha^7 \left(2 k_1 k_3 - \frac{k_4 k_2}{2} \right) + \alpha^6 \left\{ 4 \omega^2 \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) \right. \\ \left. + \left(k_3^2 - \frac{k_4^2}{4} \right) + \left(2 k_6 k_1 - \frac{k_3 k_7'}{2} \right) \right\} + \alpha^5 \left\{ 3 \omega^2 \left(2 k_1 k_3 - \frac{k_4 k_2}{2} \right) \right. \\ \left. + 2 k_9 k_1 + \left(2 k_6 k_3 - \frac{k_4 k_7'}{2} \right) \right\} + \alpha^4 \left\{ 6 \omega^4 \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) + 3 \omega^2 \right. \\ \cdot \left(k_3^2 - \frac{k_4^2}{4} \right) + \left(k_6^2 - \frac{k_7'^2}{4} \right) + \omega^2 \left(2 k_6 k_1 - \frac{k_4 k_7'}{2} \right) + 2 k_1 k_{12} \\ \left. + 2 k_9 k_3 \right\} + \alpha^3 \left\{ 2 k_3 k_{12} + 3 \omega^4 \left(2 k_1 k_3 - \frac{k_2 k_4}{2} \right) + 2 \omega^2 \right. \\ \cdot \left(2 k_3 k_6 - \frac{k_4 k_7'}{2} \right) - 4 \omega^2 k_1 k_9 + 2 k_6 k_9 \left. \right\} + \alpha^2 \left\{ k_9^2 + 4 \omega^6 \right. \\ \cdot \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) + 3 \omega^4 \left(k_3^2 - \frac{k_4^2}{4} \right) + 2 \omega^2 \left(k_6^2 - \frac{k_7'^2}{4} \right) - \omega^4 \\ \cdot \left(2 k_1 k_6 - \frac{k_3 k_7'}{2} \right) - 12 \omega^2 k_1 k_{12} + 2 k_6 k_{12} \left. \right\} + \alpha \\ \cdot \left\{ \omega^6 \left(2 k_1 k_3 - \frac{k_2 k_4}{2} \right) + \omega^4 \left(2 k_3 k_6 - \frac{k_4 k_7'}{2} \right) - 6 \omega^4 \cdot k_1 k_9 \right. \\ \left. + 2 \omega^2 k_6 k_9 - 6 \omega^2 k_3 k_{12} + 2 k_9 k_{12} \right\} + \left\{ \omega^8 \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) + \omega^6 \right. \\ \cdot \left(k_3^2 - \frac{k_4^2}{4} \right) + \omega^2 k_9^2 + \omega^4 \left(k_6^2 - \frac{k_7'^2}{4} \right) + k_{12}^2 - \omega^6 \\ \cdot \left(2 k_6 k_1 - \frac{k_3 k_7'}{2} \right) - 2 \omega^4 k_3 k_9 + 2 \omega^4 k_1 k_{12} - 2 \omega^2 k_6 k_{12} \left. \right\} = 0. \end{array} \right.$$

Für eine Gleichung achten Grades von der Form:

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_0 \alpha^8 + a_1 \alpha^7 + a_2 \alpha^6 + a_3 \alpha^5 + a_4 \alpha^4 + a_5 \alpha^3 + a_6 \alpha^2 \\ \quad + a_7 \alpha + a_8 = 0 \end{array} \right.$$

lauten bekanntlich die Bedingungen dafür, daß alle reellen Wurzeln und die reellen Bestandteile der Komplexen negativ sind:

$$1. \quad a_1 > 0; \quad 2. \quad \begin{vmatrix} a_1 a_3 \\ a_0 a_2 \end{vmatrix} > 0; \quad 3. \quad \begin{vmatrix} a_1 a_3 a_5 \\ a_0 a_2 a_4 \\ 0 a_1 a_3 \end{vmatrix} > 0;$$

$$4. \quad \begin{vmatrix} a_1 a_3 a_5 a_7 \\ a_0 a_2 a_4 a_6 \\ 0 a_1 a_3 a_5 \\ 0 a_0 a_2 a_4 \end{vmatrix} > 0; \quad 5. \quad \begin{vmatrix} a_1 a_3 a_5 a_7 0 \\ a_0 a_2 a_4 a_6 a_8 \\ 0 a_1 a_3 a_5 a_7 \\ 0 a_0 a_2 a_4 a_6 \\ 0 0 a_1 a_3 a_5 \end{vmatrix} > 0;$$

$$6. \quad \begin{vmatrix} a_1 a_3 a_5 a_7 0 0 \\ a_0 a_2 a_4 a_6 a_8 0 \\ 0 a_1 a_3 a_5 a_7 0 \\ 0 a_0 a_2 a_4 a_6 a_8 \\ 0 0 a_1 a_3 a_5 a_7 \\ 0 0 a_0 a_2 a_4 a_6 a_6 \end{vmatrix} > 0; \quad 7. \quad \begin{vmatrix} a_1 a_3 a_5 a_7 0 0 0 \\ a_0 a_2 a_4 a_6 a_8 0 0 \\ 0 a_1 a_3 a_5 a_7 0 0 \\ 0 a_0 a_2 a_4 a_6 a_8 0 \\ 0 0 a_1 a_3 a_5 a_7 0 \\ 0 0 a_0 a_2 a_4 a_6 a_8 \\ 0 0 0 a_1 a_3 a_5 a_7 \end{vmatrix} > 0;$$

$$8. \quad a_g > 0.$$

Setzt man für die a die Koeffizienten unserer Bestimmungsgleichung ein, so erhält man die gesuchten Stabilitätsbedingungen.¹⁾ Diese Gleichungen enthalten die vollständige Lösung der Aufgabe. Liegt ein bestimmtes System (Fig. 15 a) vor und setzt man die Werte der Koeffizienten C, L, R usf. ein, so lassen sich die Determinanten ausrechnen und man kann unmittelbar angeben, ob das System für die angenommenen Werte von $L, C, R \dots$ stabil oder labil ist.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man aus diesen Bedingungen allgemeine Schlüsse ziehen will; die meisten von ihnen sind viel zu kompliziert, als daß man daraus allgemeine Folgerungen ableiten könnte. Nur wenige derselben, nämlich die 1., 2. und 8. gestatten eine allgemeine Diskussion.

1) Auch hier kann der Grad der Bestimmungsgleichungen um 4 vermindert werden mit Hilfe der Bedingung, daß die rein imaginären Teile der Wurzeln um ganzzahlige Vielfache von ω vermehrt wieder Wurzeln der Gleichungen sein müssen.

Davon sind die 1. und 2. stets erfüllt. Entscheidend ist also die 8. Bedingung, deren Erfüllung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung der Stabilität ist. Praktisch heißt das also, wenn Bedingung 8 nicht erfüllt ist, so ist das System sicher instabil. Ist sie erfüllt, so ist damit die Stabilität noch nicht garantiert.

Daß Bedingung 1 und 2 immer erfüllt sind, ergibt sich in folgender Weise: Die 1. Bedingung lautet nämlich in ausführlicher Form

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_1 = \left(2k_1 k_3 - \frac{k_4 k_7}{2} \right) = 2 \left\{ L_2 (R_1 + R) [L_2 L + A_0 (L_2 + L)] \right. \\ \quad + L (R_1 + R_2) [L L_2 + A_0 (L_2 + L)] + (R_2 + R) \\ \quad \cdot \left[A_0 L L_2 + \left(A_0^2 - \frac{A_2^2}{4} \right) (L_2 + L) \right] \end{array} \right\} > 0,$$

wobei man den Faktor 2 als stets positive Größe streichen kann. Man sieht sofort, daß diese Bedingung stets erfüllt ist, da alle Größen positiv sind und wie oben (S. 430) auseinander gesetzt wurde, stets $A_0 \geq \frac{A_2}{2}$ angenommen werden kann.

In gleicher Weise ergibt sich für die 2. Stabilitätsbedingung, die folgendermaßen lautete:

$$(52) \quad a_1 a_2 - a_0 a_3 > 0$$

in ausführlicher Schreibweise:

$$(52a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) \omega^2 \left(2k_1 k_3 - \frac{k_4 k_7}{2} \right) + \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) \\ \cdot \left\{ 2k_6 k_3 - 2k_1 k_9 - \omega^2 \frac{k_4 k_7'}{2} \right\} + (k_3 k_2 - k_4 k_1)(k_6 k_2 - k_1 k_7') \\ + \left(k_3^2 - \frac{k_4^2}{4} \right) \left(2k_1 k_3 - \frac{k_4 k_7}{2} \right) > 0. \end{array} \right.$$

Auch hier sieht man leicht ein, daß die Bedingung stets erfüllt ist, wenn man an Stelle der Koeffizienten k ihre ursprüngliche Bedeutung setzt. Es zeigt sich dann, daß alle Klammerausdrücke immer größer als Null sind.

Die Bedingung 8 lautet in ausführlicher Schreibweise:

$$(53) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_8 = \omega^8 \left(k_1^2 - \frac{k_2^2}{4} \right) + \omega^6 \left(k_3^2 - \frac{k_4^2}{4} \right) + \omega^4 \left(k_6^2 - \frac{k_7'^2}{4} \right) \\ + \omega^2 k_9^2 + k_{12}^2 - \omega^6 \left(2k_6 k_1 - \frac{k_4 k_7'}{2} \right) - 2\omega^4 k_3 k_9 \\ + 2\omega^4 k_1 k_{12} - 2\omega^2 k_6 k_{12}. \end{array} \right.$$

Setzt man für die Koeffizienten k die entsprechenden Ausdrücke ein und bezeichnet mit:

$$X = L \omega - \frac{1}{C \omega} \quad \text{und} \quad X_2 = L_2 \omega - \frac{1}{C_2 \omega}, \quad (55)$$

so erhält man:

$$(54) \left\{ \begin{array}{l} a_8 = \omega^4 \left\{ (X^2 + R^2) \left[\left(A_0 \omega - \frac{1}{C_1 \omega} + X_2 \right)^2 - \frac{A_2^2 \omega^2}{4} \right. \right. \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \left. \left. + (R_1 + R)^2 \right] \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + (X_2^2 + R_2^2) \left[\left(A_0 \omega - \frac{1}{C_1 \omega} + X \right)^2 - \frac{A_2^2 \omega^2}{4} + (R_1 + R)^2 \right] \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + 2(X X_2 + R R_2) \cdot \left[\left(A_0 \omega - \frac{1}{C_1 \omega} \right)^2 - \frac{A_2^2 \omega^2}{4} + R_1^2 \right] \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \left. - (X^2 + R^2)(X_2^2 + R_2^2) \right\} > 0, \end{array} \right.$$

wobei man ω^4 als stets positiven Faktor streichen kann.

Schließlich kann man noch für $A_0 + \frac{A_2}{2}$ und $A_0 - \frac{A_2}{2}$ die bereits oben [Gl. (27) und (28)] angegebenen physikalischen Bedeutungen setzen und erhält damit:

$$(54a) \left\{ \begin{array}{l} (X^2 + R^2) \left\{ \left(L_e \omega - \frac{1}{C_1 \omega} + X_2 \right) \left(\frac{d L_e \omega i_1}{d i_1} - \frac{1}{C_1 \omega} + X_2 \right) \right. \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \left. + (R_1 + R_2)^2 \right\} \\ \qquad \qquad \qquad \left. + (X_2^2 + R_2^2) \left\{ \left(L_e \omega - \frac{1}{C_1 \omega} + X \right) \left(\frac{d L_e \omega i_1}{d i_1} - \frac{1}{C_1 \omega} + X \right) \right. \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \left. + (R_1 + R)^2 \right\} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + 2(X X_2 + R R_2) \left\{ \left(L_e \omega - \frac{1}{C_1 \omega} \right) \left(\frac{d L_e \omega i_1}{d i_1} - \frac{1}{C_1 \omega} \right) + R_1^2 \right. \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \left. - (X^2 + R^2)(X_2^2 + R_2^2) \right\} > 0. \end{array} \right.$$

Tatsächlich entspricht diese Bedingung der 4. [S. 429 Gl. (24)] des einfachen Kreises. Das lässt sich in folgender Weise zeigen. Die Anordnung (Fig. 15a) geht in diejenige des einfachen Kreises von Fig. 1 über, wenn man die Impedanz der Leitung $L_2, R_2 \dots$ sehr groß werden lässt gegen diejenige der anderen Leiter. In diesem Falle geht Gl. (54a) über in:

$$(55) \left\{ \begin{array}{l} (X^2 + R^2)(X_2^2 + R_2^2) + (X_2^2 + R_2^2) \\ \cdot \left\{ (L_e \omega + X) \left(\frac{d L_e \omega i_1}{d i_1} + X \right) + (R_1 + R)^2 \right\} \\ - (X^2 + R^2)(X_2^2 + R_2^2) > 0, \end{array} \right.$$

wobei $1/C_1$ mit $1/C$ zusammengefaßt worden ist. Diese letzte Bedingung ist aber identisch mit derjenigen, die oben bei dem einfachen Kreis mit veränderlicher Selbstinduktion abgeleitet wurde und dem Kaufmannschen Kriterium für Gleichstromkreise entsprach.

Man darf daraus aber nicht etwa den Schluß ziehen, daß auch im Falle von verzweigten Kreisen die Kaufmannsche Bedingung, auf die Gesamtcharakteristik angewendet, erfüllt sein muß, wie es Busch (S. 437) für verzweigte Gleichstromkreise gezeigt hat. Tatsächlich kann ein verzweigtes Wechselstromsystem stabil sein, obwohl die Kaufmannsche Bedingung für die Effektivwerte nicht erfüllt ist. Ein solches Beispiel ist das von Fig. 12.¹⁾ Wie H. Winter-Günther bei seinen Ver-

suchen gefunden hat, kann bei gewisser Abstimmung des Sekundärkreises (nämlich $X_2 < 0$) die Gesamtcharakteristik des Systems die Form von Fig. 12b annehmen.²⁾ (Fig. 12c zeigt noch die graphische Konstruktion der in Fig. 12b experimentell

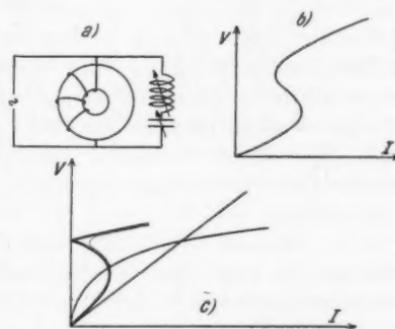


Fig. 12

1) H. Winter-Günther, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 29, S. 103. 1927.

2) Daß dieses System eine fallende Gesamtcharakteristik haben und trotzdem stabil sein muß, übersieht man aus physikalischen Gründen leicht. Unter der Voraussetzung, daß $X = 0$ und daß R zu vernachlässigen sei, zerfällt nämlich das verzweigte System in zwei einfache Kreise, die jeder für sich unbedingt stabil sind und überhaupt nicht labil werden können.

gewonnenen Gesamtcharakteristik aus den Einzelcharakteristiken der beiden Kreise.)

Es ist interessant zu untersuchen, wie sich die 8. Bedingung in diesem Falle verhält. Wie sich schon aus Fig. 12a ergibt, geht das von H. Winter-Günther untersuchte System aus dem oben betrachteten (Fig. 15a) durch die Spezialisierung hervor:

$$X = 0 \quad \text{und} \quad R = 0 \quad \text{und} \quad \frac{1}{C_1} = 0.$$

Führt man diese Bedingung ein, so ergibt sich für die abgeleitete Bedingung [Gl. (54a)]:

$$(X_2^2 + R_2^2) \left(L_e \omega - \frac{d L_e \omega i_1}{d i_1} + R_1^2 \right) > 0.$$

Sie zerfällt also ganz entsprechend den physikalischen Verhältnissen (vgl. Anm. 2 S. 445) in zwei voneinander unabhängigen Bedingungen. Alle beide sind aber immer erfüllt, da sämtliche in ihnen vorkommenden Größen entweder niemals negativ werden können oder nur quadratisch auftreten, wie z. B. X_2 . Die 8. Bedingung steht also nicht wie das Kaufmannsche Kriterium im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuche.¹⁾

In ähnlicher Weise lässt sich der Fall behandeln, wenn wir nun ein verzweigtes Wechselstromsystem haben, das einen stromveränderlichen Widerstand enthält. Man erhält ganz entsprechende Ergebnisse, wie in dem oben behandelten Falle, wenn man für den veränderlichen Widerstand wieder die Entwicklung von S. 432 [Gl. (32)] macht.

§ 3. Pendelungen und Eigenerregung

Nach den experimentellen Untersuchungen²⁾ kann man zwei Arten von Labilitätserscheinungen unterscheiden, wenn man als stabilen Zustand den der elektromotorischen Kraft nach Amplitude und Frequenz entsprechenden Strom ansieht.

1) Betreffend eines weiteren Falles, wo die Gesamtcharakteristik trotz Stabilität fallen wird, vgl. S. 451.

2) K. Heegner, Ztschr. f. Phys. 29. S. 91. 1924 u. 33. S. 85. 1926; H. Plendl, F. Sommer u. J. Zenneck, Jahrb. d. drahl. Telegr. 26. S. 104. 1925; H. Winter-Günther, Jahrb. d. drahl. Telegr. 29. S. 103. 1927 u. 34. S. 41. 1929.

Die erste Art von Labilität stellt dann die Selbsterregung von Schwingungen dar, deren Frequenz in irgendeinem ganzzähligen Verhältnis zur Frequenz der elektromotorischen Kraft steht. Die zweite Art von Labilität betrifft die Selbsterregung von Schwingungen deren Frequenz in keinem rationalen Verhältnis zur Maschinenfrequenz steht, aber in ihrer Nähe liegt. Diese Schwingungen geben dann Anlaß zu Pendelungsscheinungen. Überblickt man noch einmal den oben (§ 2) angegebenen Rechengang, so war die Störung als Lösung unserer Differentialgleichung [Gl. (47)] nach Rayleigh immer in der Form von Gl. (21) $\Delta i = c \epsilon^{\alpha t} \sin(\omega t - \varphi)$ angenommen worden. Der weitere Rechengang beschäftigte sich mit der Diskussion des Koeffizienten α und zwar kann man dabei zwei Fälle unterscheiden:

1. α reell, 2. α komplex. Im ersten Falle heißt das, daß die Störung für unser System eine Amplituden- und Phasenänderung bedeutet, natürlich für den Fall, daß $\alpha > 0$, d. h. das System labil ist. Der zweite Fall bedeutet in dem Falle der Labilität, d. h. daß der reelle Teil von α positiv ist, daß zu der Amplituden- und Phasenänderung noch eine Frequenzänderung hinzutritt. In der Tat kann man leicht zeigen, daß, wenn man zwei konjugiert komplexe Werte von α hat: $\alpha = a + jb$ und $\bar{\alpha} = a - jb$ man die Störung als Lösung unserer Differentialgleichung in folgender Form schreiben kann:

$$(21b) \quad \Delta i = c_1 \epsilon^{at} \sin((\omega + b)t - \varphi_1) + c_2 \epsilon^{at} \sin((\omega - b)t - \varphi_2),$$

wobei nur folgende Bedingung für die Amplituden c_1 und c_2 erfüllt sein muß:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{j \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}}.$$

Dieser Ansatz für die Störung geht für den Fall $a = 0$ in den andern über, den H. Winter-Günther benutzt hat, um das Einsetzen der Pendelungen anzugeben. In der Tat bezeichnet man mit

$$\omega_1 = \omega + b \text{ und mit } \omega_2 = \omega - b$$

und nimmt man an, daß b im Vergleich zu ω nur eine kleine Größe ist, so besagt der Ansatz [Gl. (21b)] nichts anderes, als daß im Falle der Labilität Schwingungen erregt werden mit

den Frequenzen ω_1 und ω_2 . Diese Frequenzen, die ganz in der Nähe der Maschinenfrequenz liegen, sind aber durch die Beziehung verbunden

$$\omega_1 + \omega_2 = 2\omega,$$

die K. Heegner bereits aufgestellt hat.¹⁾

In bezug auf die Frage nach der Eigenerregung von Schwingungen mit einem ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz der Maschine und die Pendelungen der Amplituden der Oberschwingungen der Maschine sei auf die Arbeiten von K. Heegner und H. Winter-Günther verwiesen.

§ 4. Satz von der Vertauschung der elektromotorischen Kraft

Eine viel weitergehende Verallgemeinerung der bisher gewonnenen Resultate läßt sich aber durch folgende Überlegung gewinnen. Es war bei der Behandlung der vorstehenden Beispiele immer $\frac{de}{di} = 0$ gesetzt worden, d. h. es war angenommen worden, daß die elektromotorische Kraft der Maschine nicht stromabhängig ist. Zu dieser Annahme ist man immer berechtigt, wenn die Spannungsquelle so dimensioniert ist, daß ihre Spannung für die Belastung durch das angeschlossene System konstant bleibt. — In diesem Falle hat sich nun gezeigt, daß die elektromotorische Kraft ganz aus den Stabilitätsbedingungen verschwindet. Man kann also aus den Stabilitätsbedingungen nicht ersehen, in welchem Zweige die Maschine sitzt, d. h. die Stabilitätsbedingungen gelten, gleichgültig, in welchem Zweig die Maschine eingeschaltet ist. Hat man also die Stabilitätsbetrachtung für ein verzweigtes Wechselstromsystem durchgeführt und die dazu gehörigen Stabilitätsbedingungen gefunden, so kann man durch Verlegung der Maschine ein neues Wechselstromsystem herstellen, für das die gleichen Stabilitätsbedingungen gelten. Wir wollen die Bedingung gleich an einigen Beispielen noch deutlicher zu machen versuchen.

Wir betrachten zunächst das bereits oben erwähnte S. 436 von H. Busch behandelte Gleichstrombeispiel. Fig. 13a gibt die Schaltung wieder, die dadurch gekennzeichnet ist, daß mit der Maschine ein Widerstand R in Reihe und ein anderer R_1

1) K. Heegner, a. a. O.

parallel zum Lichtbogen liegt. Die oben (S. 436ff.) bereits durchgeführten Betrachtungen liefern uns die Störungsgleichung (47). Unsere Stabilitätsbetrachtungen führen uns auf dieselbe Störungsgleichung (47), wenn man auch entsprechende Bezeichnungen anwendet, z. B. im Falle Fig. 13 b, wo der Widerstand R_1 in Reihe mit der Maschine und R parallel zum Lichtbogen liegt. Ebenso erhält man (Fig. 13 c) dieselben Stabilitätsbedingungen, wenn man den Lichtbogen in Reihe mit der Maschine die Widerstände R und R_1 parallel schaltet. Fig. 14 zeigt, daß trotz derselben Stabilitätsbedingungen die Charakteristiken der verschiedenen Schaltungen ganz verschieden sein können. Man sieht, daß aber alle Schaltungen bei derselben Stromstärke I labil werden.

Als zweites Beispiel führen wir das schon oben behandelte verzweigte Wechselstromsystem (S. 438ff.) an, dessen Schaltung in Fig. 15 a wiedergegeben ist. Dieselbe Störungsgleichung und die-

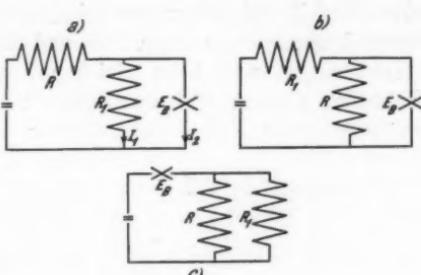


Fig. 13

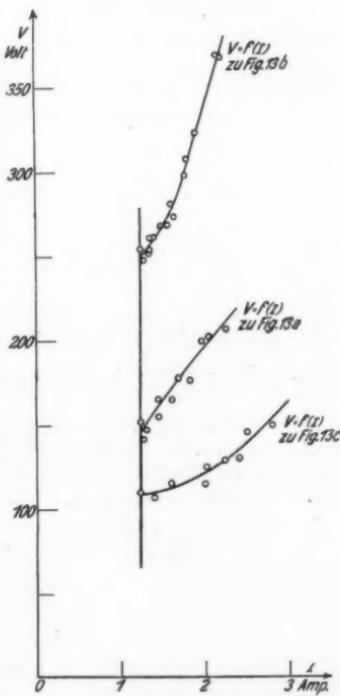
Stromspannungscharakteristiken
der Schaltungen (Figg. 13 a—c)

Fig. 14

selben Stabilitätsbedingungen erhält man auch für die beiden Wechselstromsysteme Figg. 15 b und 15 c bei entsprechenden Bezeichnungen und beim gleichen Strom durch das stromabhängige Element (Eisendrossel). Von den beiden vorher erwähnten neuen Schaltungen ist nun Fig. 15 b von Interesse,

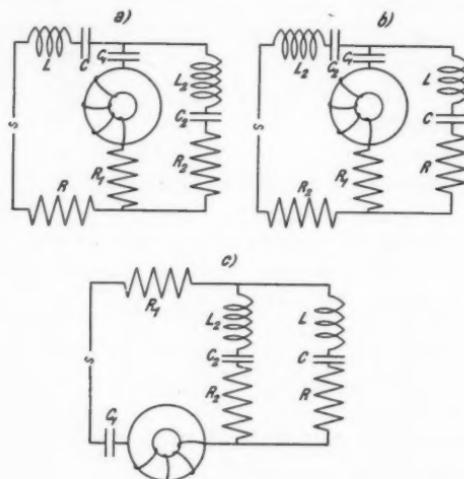
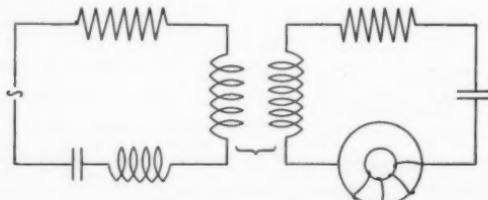


Fig. 15

weil sie bereits andererseits experimentell und theoretisch untersucht worden ist für den Spezialfall $\frac{1}{C} = 0$.¹⁾ Wie

1) H. Plendl, F. Sammer u. J. Zenneck, a. a. O. u. H. Winter-Günther, a. a. O. In Wirklichkeit waren es gekoppelte Kreise, von der Form der Fig. 16, die sich aber nach dem auf S. 452 Gesagten auf Fig. 15 b zurückführen lassen.



Schaltungsschema der Versuche von Plendl, Sammer und Zenneck

Fig. 16

H. Plendl und F. Sammer und J. Zenneck gezeigt haben, liegt hier ein Fall vor, in dem die Charakteristik des Gesamtsystems fallend sein kann und trotzdem Stabilität herrscht. Man kann sich also auch hier die Frage vorlegen, ob die oben S. 442 abgeleiteten und auch hier gültigen Stabilitätsbedingungen insbesondere die 8. mit dem experimentellen Ergebnis im Einklang stehen. Betrachtet man die 8. Bedingung in der Form von Gl. (54a), so sieht man, daß sie sich für die Spezialisierung $\frac{1}{C\omega} = 0$ und sehr großem L auf die Form reduziert:

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} X^2 \left\{ \left(A_0 \omega - \frac{1}{C_1 \omega} + X_2 \right)^2 - \frac{A_2^2 \omega^2}{4} + (R_1 + R_2)^2 \right\} \\ + X^2 (X_2^2 + R_2^2) - X^2 (R_2^2 + X_2^2) > 0, \end{array} \right.$$

da in diesem Falle die Glieder mit L^2 bzw. X^2 ausschlaggebend werden. Mit den oben angegebenen Bedingungen für die Größe von A_0 und A_2 sieht man aber leicht ein, daß die Bedingung Gl. (56) stets erfüllt ist. Die abgeleitete Bedingung steht also nicht in Widerspruch mit den Versuchen.

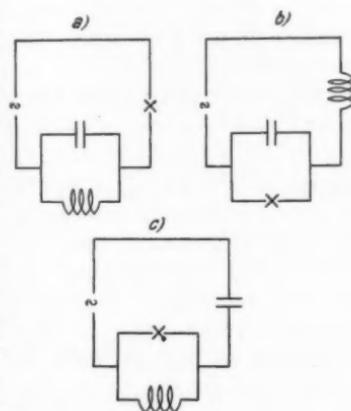
Schließlich geben die Figg. 17 a—c Schaltungen wieder, für die die Stabilitätsbedingungen die gleichen sind, wie für den oben (S. 446) erwähnten Fall, daß man ein System hat mit einem veränderlichen Ohmschen Widerstand unter der Spezialisierung

$$R_1 = R_2 = L_2 = \frac{1}{C_1} = 0.$$

Auch hier hat man beim Vergleich denselben Strom durch das stromabhängige Glied (hier also der Lichtbogen) zu nehmen.

Bezüglich des Platzaustausches der Maschine ist aber noch folgender allgemeiner Gesichtspunkt zu beachten. Es

Fig. 17



war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die Fourierentwicklung der Spannung am stromveränderlichen Gliede in jeder Schaltungsart dasselbe ergibt. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Form des Stromes durch das stromveränderliche Glied bei den Umschaltungen unverändert bleibt. Wie man z. B. an den Schaltungen (Fig. 17) leicht übersieht, wird der Strom durch das stromveränderliche Glied in den drei Schaltungen ganz verschieden sein. Das Ergebnis wurde auch experimentell bestätigt.

Als Abschluß dieses Paragraphen soll noch kurz gezeigt werden, wie man das Kaufmannsche Kriterium modifizieren muß, um auch bei verzweigten Wechselstromkreisen mit nur *einem* stromabhängigen Glied zu einer immer richtigen Stabilitätsbedingung zu kommen. Es läßt sich nämlich immer durch ähnliche Umschaltungen, wie sie oben gegeben worden sind, erreichen, daß das stromveränderliche Glied der Schaltung in Reihe mit einer Stromverzweigung liegt, die nur lineare Glieder enthält. Diese Stromverzweigung läßt sich dann durch ein ebenfalls lineares einfaches Glied (lineare Impedanz) ersetzen, so daß die ganze Schaltung in ein stromveränderliches Glied plus einem linearen Glied umgeschrieben werden kann. Auf diese Weise kann man also aus dem verzweigten Wechselstromsystem ein einfaches machen, für das dann, wie oben schon gezeigt worden war, (§ 2) das Kaufmannsche Kriterium eine notwendige Stabilitätsbedingung bildet. Wie schon aus den Betrachtungen von H. Busch über verzweigte Gleichstromsysteme und wie sich schon aus den Überlegungen auf S. 438 ff. bei den verzweigten Wechselstromsystemen ergibt, kann das Kaufmannsche Kriterium allerdings hier keine hinreichende Bedingung für die Stabilität des Systems sein.

Es ist in diesem Kapitel immer nur von verzweigten Kreisen die Rede gewesen. Da für den Fall linearer Kopplungsglieder jedes gekoppelte System durch ein verzweigtes ersetzt werden kann, so gelten die oben gewonnenen Resultate in derselben Weise auch für gekoppelte Kreise. Selbst in den Fällen, wo man keine linearen Kopplungsglieder hat, kann man noch in guter Näherung für die Rechnung gekoppelte Kreise durch verzweigte ersetzen.

III. Stabilität und Labilität der Momentanwerte

Wir haben uns bis jetzt mit Stabilitätsfragen von Wechselstromkreisen beschäftigt, wobei wir nur die Effektivwerte betrachtet haben, unter Verzicht auf die Vorgänge innerhalb einer Periode. In diesem Abschnitt sollen nun unter der Voraussetzung, daß die Effektivwerte stabil sind, die Erscheinungen während einer Periode studiert werden. Daß die Frage nach den Vorgängen während einer Periode einen Sinn hat, geht schon aus der Arbeit von H. Rukop und J. Zen-

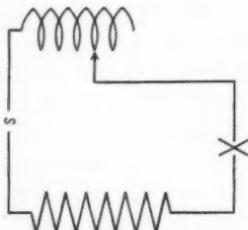
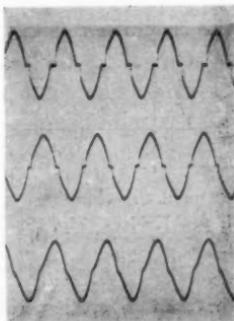


Fig. 18



Zeitlicher Stromverlauf
eines Lichtbogenkreises mit
a) reinem Ohmschen Widerstand,
b) reiner Induktivität,
c) mit Ohmschen Widerstand und
Induktivität

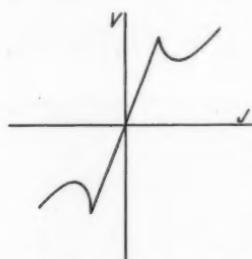
Fig. 19

neck über den Lichtbogengenerator mit Wechselstrombetrieb hervor.¹⁾ Es ist dort gezeigt worden, daß eine gewisse Art von Schwingungserregung durch den zeitlichen Stromverlauf bzw. durch die zeitliche Änderung der Neigung der Strom-

spannungscharakteristik — also durch $\frac{de'}{dt}$, wo $e' = \frac{de}{di}$, gegeben ist. Dieselbe Frage sollen auch die folgende Oszillogramme veranschaulichen. Fig. 18 zeigt die Schaltung des Kreises, der untersucht wurde. Die Oszillogramme (Fig. 19a—c) geben den Stromverlauf des Systems wieder für den Fall, daß der Kreis aus Lichtbogen und reinem Ohmschen Widerstand oder aus Lichtbogen und reiner Induktivität oder schließlich aus Lichtbogen, Ohmschen Widerstand und Induktivität besteht.

1) H. Rukop u. J. Zenneck, Ann. d. Phys. 44. S. 97. 1914.

Das Oszillogramm des Stromverlaufs bei reinem Ohmschen Widerstand zeigt einmal, daß der Strom durch den Lichtbogen während eines Teiles der Periode erlischt und dann, daß der Strom nach der Löschpause sprungartig ansteigt. Zieht man zur weiteren Erklärung die Stromspannungscharakteristik des Kreises heran (Fig. 20), so sieht man, daß



Stromspannungscharakteristik des Kreises (Fig. 18)

Fig. 20

der Betriebspunkt des Kreises während der Periode teilweise eine fallende, also eigentlich labile Charakteristik durchlaufen muß. Der Sprung in dem zeitlichen Stromverlauf entspricht nun gerade dem labilen Teil der Stromspannungscharakteristik, da hier zu der durch die Wechselspannung bedingten zeitlichen Stromänderung noch die durch die Labilität der Charakteristik bedingte zeitliche Stromänderung hinzutritt. Wir können uns diese Frage

noch an folgendem einfachen Gleichstromsystem (Fig. 21) verdeutlichen, das aus Lichtbogen, Widerstand und Drossel besteht. Fig. 22 zeigt die Charakteristik des

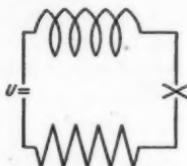


Fig. 21

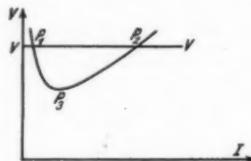


Fig. 22

Systems, die ebenfalls aus einem labilen fallenden und stabilen steigenden Teil besteht. Liefert die Spannungsquelle U eine konstante Spannung E_a , d. h. ist die Charakteristik der Spannungsquelle die Gerade E_a , so schneidet diese die Charakteristik des Systems in den labilen Gleichgewichtspunkt P_1 und in dem stabilen P_2 . Legt man also durch die Spannungsquelle U die Spannung E_a an das System, so wird dieses vom

labilen Punkt P_1 über P_3 zum stabilen Betriebspunkt P_2 übergehen. Aus der Spannungsgleichung des Systems:

$$(57) \quad E_a = L \frac{dI}{dt} + RI + E_B$$

folgt:

$$(58) \quad \frac{dI}{dt} = \frac{1}{L} \{E_a - (RI + E_B)\},$$

wobei Gl. (58) nichts anderes bedeutet als die Geschwindigkeit mit der der Übergang erfolgt. Die Größe von $E_a - (RI + E_B)$ kann man nun sehr leicht aus der Figur herauslesen, da sie gleich dem Ordinatenstück ist, das zwischen der Charakteristik der Spannungsquelle und der des Kreises liegt. Wenn wir nun zu unserem Wechselstrombeispiel (Fig. 18) zurückkehren, so ist die durch die Labilität der Charakteristik bedingte zeitliche Stromänderung nichts anderes als die eben erwähnte Geschwindigkeit, mit der der Betriebspunkt von dem seiner Spannung entsprechenden labilen Punkt der Charakteristik zu dem dazugehörigen stabilen übergeht. Von diesem Gesichtspunkt aus können wir diese sprungartige Stromänderung als eine Labilität der Momentanwerte bezeichnen. Als Charakteristikum dieser Labilität können wir dabei folgendes ansehen: Denkt man sich mit dem untersuchten Stromkreis einen einfachen Schwingungskreis von irgendwelcher Eigenfrequenz so lose gekoppelt, daß dieser nicht auf unser ursprüngliches System zurückwirkt, so wird derselbe durch den Sprung der Momentanwerte im Primärkreis jedesmal zu Schwingungen angestoßen werden. Hiermit würde man als Labilität der Momentanwerte die plötzlichen Änderungen der Stromwerte definieren, mathematisch gesprochen also die Unstetigkeiten in dem zeitlichen Stromverlauf, wobei als Charakteristikum die periodische Stoßregung dient.¹⁾ Ebenso berechtigt ist eine andere Auffassung. Der Strom im Lichtbogenkreis ist nicht sinusförmig und deshalb kann man ihn sich aus einer Grundschwingung und vielen Oberschwingungen zusammengesetzt denken. Jede Schwingung (Grund- oder Ober-) für sich muß aber als ein durchaus stabiler Vorgang angesehen werden, so daß es durchaus berechtigt er-

1) O. Emersleben, Jahrb. d. drahl. Teleg. 24. S. 105. 1924.

scheint, wenn man bei den Momentanwerten von keiner Labilität sprechen will.¹⁾

Nach beiden Erklärungen ist es durchaus verständlich, warum für den Fall, daß eine Selbstinduktion im Kreise liegt, diese sprunghafte Änderung kleiner wird und schließlich für den Fall reiner Induktivität verschwindet. Im Sinne der Labilität der Momentanwerte muß man sagen, daß mit der Größe von L die Übergangsgeschwindigkeit vom labilen zum stabilen Punkt der Charakteristik abnimmt²⁾ und damit auch die sprunghafte Änderung der Stromwerte. Vom Standpunkt der Oberschwingungen aus muß man sagen, daß im Falle einer Selbstinduktion die Oberschwingungen unterdrückt werden und der Kreisstrom sinusförmiger gemacht wird.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Anschluß an das Buch von H. Busch: „Stabilität, Labilität und Pendelungen in der Elektrotechnik“ mit der Stabilität elektrischer Stromkreise insbesondere von Wechselstromkreisen.

Zugrunde gelegt werden für die Stabilitätsuntersuchungen die Störungsrechnung (Methode der kleinen Schwingungen) und eine energetische Methode, die auf der Forderung beruht, daß ein elektrisches System nur dann stabil ist, wenn bei einer positiven Stromzunahme die verbrauchte Leistung des Systems größer ist als die von der Maschine gelieferte.

Zuerst wird die Stabilität von einfachen Wechselstromkreisen an einer Reihe von Beispielen für die Effektivwerte untersucht unter der Einschränkung, daß nur ein Glied des Kreises stromabhängig ist. Die Resultate werden mit den experimentellen Ergebnissen anderer Arbeiten verglichen. Es wird gezeigt, daß unter gewissen Voraussetzungen die beiden angewandten Untersuchungsmethoden zu richtigen Resultaten und zwar zu einer der Kaufmannschen entsprechenden Stabilitätsbedingung führen, die auch hier als notwendige Bedingung auftritt.

1) Vgl. z. B. E. A. Guillemin, Arch. f. Elektrotechn. 17. S. 17. 1926.

2) Vgl. Gl. (58), S. 455 aus der man sofort ersieht, daß für großes L die Übergangsgeschwindigkeit klein wird und umgekehrt.

Bei der Untersuchung verzweigter bzw. gekoppelter Wechselstromkreise liefert die Störungsrechnung sämtliche notwendigen und hinreichenden Bedingungen für die Stabilität des Systems. Diese Stabilitätsbedingungen werden zum Teil physikalisch diskutiert und es wird gezeigt, daß die experimentell bekannten Labilitätserscheinungen von ihnen wiedergegeben werden. An zwei Beispielen wird gezeigt, daß das Kaufmannsche Kriterium auf verzweigte Kreise nicht in der bei Gleichstromkreisen üblichen Weise angewandt werden kann. Es wird gezeigt, in welcher Form das Kaufmannsche Kriterium modifiziert werden muß, um auch bei Wechselstromkreisen zu richtigen Ergebnissen zu führen.

Des weiteren wird dargelegt, wie es auf Grund von gewissen Voraussetzungen möglich ist, Stabilitätsbedingungen von einem System auf ein anderes zu übertragen.

Zum Schluß wird die Frage nach der Labilität der Momentanwerte untersucht. Es wird gezeigt, daß die Frage, ob man überhaupt von einer Labilität der Momentanwerte sprechen kann, auf die verschiedenen Auffassungen von periodischer Stoßerregung oder Aussieben von Oberschwingungen hinausläuft. Mit der Stoßerregung kann man auch von einer Labilität der Momentanwerte reden. Dagegen wird man vom Standpunkt des Aussiebens der Oberschwingungen die Frage nach der Labilität der Momentanwerte verneinen. Beide Anschauungen erscheinen berechtigt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine dauernde fördernde Teilnahme meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen bin ich Hrn. Dr. H. Winter-Günther für mancherlei wertvolle Hilfe zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 11. Februar 1931)

*Über die Gültigkeit der de Broglieschen
Beziehung für sehr schnelle Elektronen (220 kV)*

Von E. Rupp

(Aus dem Forschungsinstitut der A.E.G. Berlin)

(Mit 3 Figuren)

Das Ziel vorliegender Untersuchung ist die Prüfung der de Broglieschen Beziehung für so schnelle Elektronen, für die die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse bereits eine erhebliche Rolle spielt.

Die de Brogliesche Beziehung lautet in ihrer allgemeinen Form

$$(1) \quad \lambda = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \beta^2}, \quad \beta = \frac{v}{c}$$

oder nach Einführung der Voltgeschwindigkeit V der Elektronen

$$(2) \quad \lambda = \sqrt{\frac{149,8}{V}} \sqrt{1 - \beta^2} \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

mit $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$, $m_0 = 9,02 \cdot 10^{-28}$ und $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$.

Für schnelle Elektronen ist diese Gleichung zwischen 10 und 60 kV gültig gefunden worden. Im Gebiet deutlicher Massenveränderlichkeit des Elektrons liegen noch keine Messungen vor.

Der Zusammenhang zwischen der Voltgeschwindigkeit der Elektronen und ihrer Wellenlänge ist in Fig. 1 dargestellt.

Die vorliegende Untersuchung verwendet die Methode von G. P. Thomson¹⁾ beim Durchgang von 220 kV-Elektronen durch dünne Goldfolien.

Im ersten Teil der Untersuchung wird aus der gemessenen Spannung die Wellenlänge λ mit Hilfe der Gl. (2) berechnet.

1) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. 117. S. 600. 1928.

Im zweiten Teil wird aus den Ringdurchmessern der Elektroneninterferenzen mit Hilfe der Gleichung von Debye-Scherrer

$$(3) \quad n \lambda' = 2d \sin \frac{\varphi}{2}$$

die Wellenlänge λ' ermittelt und mit der berechneten Wellenlänge λ verglichen.

Beide Werte stimmen auf 1 Proz. überein. Diese Fehlergrenze ist durch die Ungenauigkeit der Spannungsmessung ($\pm 2,5$ Proz.) gegeben.

Das Verfahren der Elektroneninterferenzen gestattet die Massenveränderlichkeit des Elektrons in einfacherer Weise zu prüfen als die e/m -Bestimmungen. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der relativistischen Formel.

Teil I. Spannungsmessung

A. Eichung des Elektrometers

Spannungsquelle ist eine Hochspannungsanlage bis 300 kV mit Glühkathodengleichrichter und Kondensatoren. Die Weiligkeit beträgt bei 250 kV und 1 mA maximal 5 Proz.

Zur Spannungsmessung wird ein elektrostatisches Elektrometer nach Starke-Schröter¹⁾ verwendet. Das Elektrometer wird nach dem von Starke-Schröter angegebenen Verfahren geeicht in folgender Weise.²⁾

a) Die Elektrometerscheiben werden auf einen nahen Abstand I eingestellt. Spannungsquelle ist ein Meßtransformator 220/25000, der primär über einen Stufentransformator reguliert

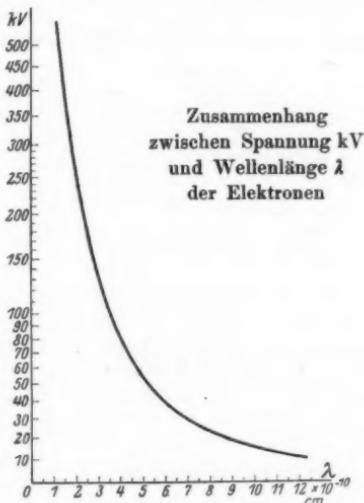


Fig. 1

1) H. Starke u. R. Schröter, Arch. f. Elektrotechn. 20. S. 115. 1928.

2) Für die Durchführung der Eichung danke ich Hrn. J. Laß.

wird. Gemessen wird die Primärspannung. Aus dem Übersetzungsverhältnis wird die Sekundärspannung am Elektrometer berechnet. Der Transformator ist dabei nur spannungsbelastet. Die Eichkurve ist in Fig. 2 als Kurve I wiedergegeben. Diese Kurve dient als Grundeichung für die Anschlußmessungen bei hohen Spannungen. Sie ist in wiederholten Meßreihen innerhalb $\pm 0,5$ Proz. reproduziert worden.

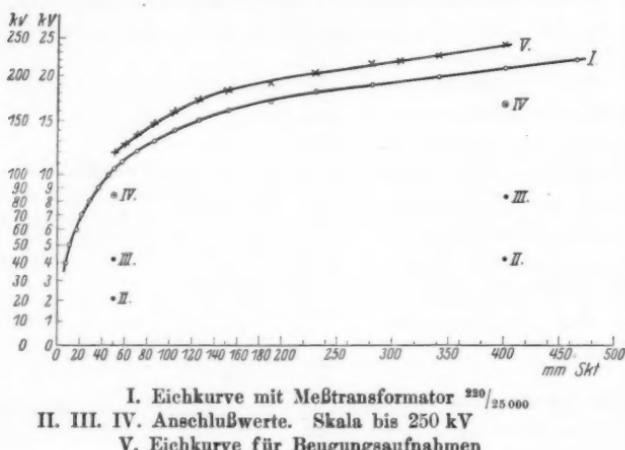


Fig. 2

b) An Stelle des Meßtransformators wird die Hochspannungsanlage angeschlossen, deren Spannungen über einen Stufentransformator und über Widerstände kontinuierlich reguliert werden kann.

c) Der Abstand der Elektrometerscheiben wird bis auf eine Entfernung II vergrößert, derart, daß die Spannung von 21 KV auf demselben Skalenteil (50 mm) angezeigt wird wie in der Eichkurve I die halbe Spannung 10,5 KV. Bei dem Skalenteil (402 mm), der in der Eichkurve I 21 KV entspricht, liegt jetzt die doppelte Spannung 42 KV.

d) Durch weitere Abstandsvergrößerung auf die Entfernungen III, IV und V wird der Spannungsbereich des Elektrometers auf 84, 168 und 240 KV gesteigert unter Zugrundelegung des Anschlußwertes bei 50 mm. Da für alle

Meßbereiche die gleiche Kurve I mit voller Genauigkeit gültig ist, wird die Kurve I durch die Anschlußwerte des Abstandes V bei 120 und 240 kV hindurchgelegt und so nach Berücksichtigung des 10fachen Abszissenmaßstabes die Kurve V erhalten, die für die Beugungsaufnahmen Verwendung findet.

B. Fehler der Spannungsmessung

Im Abstand I betragen die Meßfehler, hauptsächlich infolge der Breite des Lichtzeigers, bei 21 kV 402 ± 1 mm; bei 10,5 kV $50 \pm 0,5$ mm. Unter der Annahme der Addition der Fehlerquadrate bei den folgenden Anschlußmessungen werden die Fehler der Skala

- im Abstand II bei 42 kV $402 \text{ mm} \pm 1,7$ Proz.
- im Abstand III bei 84 kV $402 \text{ mm} \pm 2$ Proz.
- im Abstand IV bei 168 kV $402 \text{ mm} \pm 2,4$ Proz.
- im Abstand V bei 240 kV $402 \text{ mm} \pm 3$ Proz.

Zu 220 kV gehört ein Ausschlag von $306 \text{ mm} \pm 3$ Proz. Dem entspricht eine Spannungsschwankung von 217—222 kV also von $\pm 1,4$ Proz., wie man aus Kurve V ersieht.

Zu diesem Fehler der Anschlußmessung kommen noch die Fehler der Eichung in Kurve I. Der Fehler im Übersetzungsverhältnis des Meßtransformators und in der Eichung des primären Voltmeters ist zwar nicht unmittelbar bekannt, wohl aber sind die höchst zulässigen Fehler durch die VDE-Vorschriften festgelegt. Danach darf der höchstzulässige Fehler im Übersetzungsverhältnis des Meßtransformators 1,5 Proz., in der Eichskala des Voltmeters 1 Proz. betragen. Dazu kommt noch 0,5 Proz. Fehler in der Reproduzierbarkeit der Eichkurve I.

Alle diese Fehlerquellen liefern einen Gesamtfehler in der Spannungsmessung von $220 \text{ kV} \pm 2,5$ Proz., also von $\pm 5,5$ kV. Nimmt man als maximale Welligkeit 5 Proz. an, so beträgt die *maximale* Spannung $225 \pm 5,5$ kV.

C. Berechnung der Wellenlänge λ

Zur Berechnung der Wellenlänge λ wird die Gl.(2) zugrunde gelegt unter Verwendung der Spannungsmessung $220 \text{ kV} \pm 2,5$ Proz. Der Wert β ist 0,715, also $\sqrt{1-\beta^2} = 0,70$.

Die Massenzunahme des Elektrons ist demnach schon recht beträchtlich.

Die nach der de Broglieschen Beziehung (2) berechnete Wellenlänge wird so zu

$$\lambda = (2,183 \pm 0,035) \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

mit einem Fehler von $\pm 1,6$ Proz. gefunden. Der maximalen Spannung 225 kV entspricht ein Wert $\lambda_m = 2,15 \cdot 10^{-10}$ cm mit dem gleichen Fehler.

Teil II. Messung der Elektroneninterferenzen

Die Versuchsröhre ist ähnlich der von Thomson angegebenen. An Stelle einer Entladungsröhre zur Erzeugung



Elektronenbeugung
an Gold bei 220 kV
(natürliche Größe)

Fig. 3

von Elektronen tritt eine Hochvakuumröhre mit Glühkathode. Der Elektronenstrahl wird durch eine Blendenröhre mit 2 Blenden von 0,1 mm und einer Blende von 0,3 mm ausgesondert. Unmittelbar hinter der Blendenröhre sitzt die dünne Goldfolie. Die Folie ist durch Aufdampfen auf Steinsalz hergestellt. In einer Entfernung L von 350 mm von der Goldfolie befindet sich ein photographischer Film. Der Elektronenstrahl wird zunächst durch ein Magnetfeld abgelenkt. Dann wird der Film etwa

$\frac{1}{10}$ Sek. exponiert. Der Strom zwischen Glühkathode und Blende beträgt $1 - 2 \cdot 10^{-4}$ A, die Welligkeit der Spannung ist hierbei jedenfalls kleiner als 5 Proz. Eine so gewonnene Beugungsaufnahme ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Die Beugungsaufnahmen werden in der gewöhnlichen Weise ausgewertet unter Zugrundelegung der vereinfachten Gl. (3)

$$(4) \quad \lambda' = \frac{dD}{2L},$$

wenn D der Durchmesser der Beugungsringe.

In der folgenden Tab. 1 sind die Messungen an den Beugungsringen zusammengestellt. Es bedeuten D_i Durchmesser des Ringes an der Innenseite, D_a Durchmesser an

der Außenseite, D_M Mittelwert aus beiden, Σ Summe der Millerschen Indizes; D/Σ muß bei Gültigkeit der de Broglieschen Gleichung konstant sein.

Der Mittelwert von D/Σ ist auf $\pm 0,5$ Proz. genau. Der Ring $\sqrt{27}$ ist auf der Aufnahme gerade noch zu erkennen. Zur Auswertung wurde er nicht verwendet. Legt man der Ausmessung die D_i -Werte zugrunde, so nimmt D_i/Σ systematisch mit Σ zu, wohl infolge Überstrahlung des Films bei den inneren Ringen.

Tabelle 1

D_i mm	D_a mm	D_M mm	Σ	D/Σ
6,2	6,7	6,45	$\sqrt{3}$	3,725
7,2	7,6	7,4	$\sqrt{4}$	3,70
10,4	10,6	10,5	$\sqrt{8}$	3,712
12,2	12,4	12,30	$\sqrt{11}$	3,72
16,2	16,4	16,3	$\sqrt{19}$	3,74
16,7	16,8	16,75	$\sqrt{20}$	3,745
18,3	18,3	18,3	$\sqrt{24}$	3,738

$$\text{Mittelwert } D/\Sigma = 3,723 \pm 0,02$$

Die Gitterkonstante des Goldes beträgt $4,065 \pm 0,004 \text{ \AA}^1$ entsprechend einem Fehler von $\pm 0,1$ Proz.

Die Länge $L = 350 \pm 0,5$ mm ist auf $\pm 0,15$ Proz. bekannt.

Also wird die Wellenlänge λ' aus Gl. (4)

$$\lambda' = (2,162 \pm 0,013) \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

mit einem Fehler $\pm 0,6$ Proz.

Die aus den Elektroneninterferenzen abgeleitete Wellenlänge λ' stimmt damit auf 1 Proz. mit der aus der de Broglieschen Beziehung errechneten $\lambda = 2,183 \pm 0,035$ überein. Sie liegt zwischen dieser und der aus der maximalen Spannung berechneten λ_m , wie es auch der Mittelannahme bei der Messung der Ringdurchmesser entspricht. Die noch verbleibende Abweichung ist in erster Linie auf Fehler der Spannungsmessung, in zweiter Linie auf Fehler infolge der Ringbreite zurückzuführen.

1) W. P. Davey, Phys. Rev. 25. S. 753. 1925.

Zusammenfassung

Für schnelle Elektronen von $220 \pm 5,5$ kV wird aus der Spannungsmessung eine Wellenlänge $\lambda = (2,183 \pm 0,035) \cdot 10^{-10}$ cm berechnet. Aus den Ringdurchmessern der Elektroneninterferenzen an Goldfolien folgt $\lambda' = (2,162 \pm 0,013) \cdot 10^{-10}$ cm. Die Übereinstimmung beider Werte auf 1 Proz. beweist, daß die de Brogliesche Beziehung im Gebiet der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse streng gültig ist. Die relativistische Formel für die Massenabhängigkeit wird so durch Elektroneninterferenzen geprüft und gültig gefunden.

Berlin-Reinickendorf, 11. Februar 1931.

(Eingegangen 16. Februar 1931)

Ü
da

(35)

W
zu
Th
ste
un
kü
las
Pa

rec
ba
Me
ber
z.
tei
sie
ver
kri
de
Be

rei
de
Ak

Über wahrscheinliche Werte von C_v für Wasser-dampf, Ammoniak, Methan und höhere Paraffine

Von Max Trautz

(35. Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg)

(Mit 1 Figur)

Von allen spezifischen Wärmen von Gasen ist die des Wasserdampfs für die Industrie am wichtigsten, während sie zugleich wegen der Einfachheit der Wassermolekel für die Theorie des Molekelaus von größtem Interesse ist. Ähnlich steht es mit den zwei nächstverwandten Molekülen, dem NH_3 und dem CH_4 . Zwischen den Molwärmen dieser drei sind kürzlich Näherungsbeziehungen aufgefunden worden.¹⁾ Sie lassen sich, soweit sie am CH_4 zutreffen, auf die höheren Paraffine erweitern, wie das auch bereits z. T. geschah.

In vorliegender Abhandlung werden diese Näherungsrechnungen durchgeführt und mit einer Prüfung ihrer Brauchbarkeit zugleich einige Kritik des für die Gase vorliegenden Messungsmaterials verbunden. Zugleich werden den Näherungsbeziehungen neue Gesetzmäßigkeiten beigefügt, die offenbar z. T. weit vollkommener gelten als jene, und vielleicht sogar teilweise sich streng gültig erweisen können, so einfach sind sie bei gleichzeitig sehr weitem Übereinstimmungsbereich. Sie verknüpfen Molwärme C_v , Molgewicht M , Bindezahl b und kritische Temperatur T_k . Daneben finden auch einige Bedenken Raum, die heute noch dem bandenspektroskopischen Berechnungsverfahren von C_v entgegengehalten werden können.

Ohne die mit unserer Dampfdruckmethode²⁾ ermittelten zahlreichen neuen C_v -Angaben mehratomiger Moleküle hätte die Aufdeckung der an ihnen gefundenen und auch in vorliegender Abhandlung als Ausgangspunkt dienenden Regelmäßigkeiten

wohl noch länger auf sich warten lassen. Wir sind deshalb in eine eingehende Durchprüfung der neuen C_v -Methode, die sich des zweiten Temperaturkoeffizienten des Dampfdrucks bedient, eingetreten, um ihre bestenfalls erreichbare Genauigkeit kennenzulernen. Ihre Vorteile liegen auf der Hand: Sie arbeitet um so genauer, je größer die Molgewichte, im Gegensatz zu den anderen Methoden; ihre Anwendbarkeit ist, ebenfalls im Gegensatz zu diesen, bei großen Molekülen keineswegs umständlicher oder schwieriger.

Sie ist nicht auf das Gebiet kleiner Dampfdrucke beschränkt. Denn man kann das betreffende Gas in ein Zerfallsgleichgewicht einschalten, an dem im übrigen nur reine feste Stoffe teilnehmen, und so auf dem Weg über diese „Verringerung“ des Dampfdrucks die Molwärme des Dampfs aus dem zweiten Temperaturkoeffizienten des Zerfallsdruckes des betreffenden Stoffes ermitteln. Schließlich fällt natürlich aber hierbei der Fehler zu sehr ins Gewicht, den bei großer Wärmestönung der Übergang der Methode in eine schlechte Differenzbestimmung mit sich bringt. Der in Arbeit genommenen Prüfung der Dampfdruckmethode stellen wir die C_v -Berechnung für H_2O -Dampf an die Spitze, obwohl hier die Korrekturen ganz besonders groß und einflußreich werden; denn es liegen hier immerhin so gesicherte Zahlen für die $p\cdot T$ -Kurve und ebenso für die Kondensatwärmén vor — auf welche beiden Größen die Methode allenthalben zurückführt —, daß sie den Versuch der Verwertung zur Gewinnung so wichtiger Daten verdienen, wie es C_v für H_2O nun einmal ist.

Hier wollen wir über C_v an H_2O , H_3N und H_4C , und in einem zweiten Abschnitt über die Paraffine berichten.

I. Die Molwärme der Hydride H_2O , NH_3 , CH_4

Stellt man alle uns heute zugänglichen Messungen zusammen, so findet sich, daß die Funktion $Bz = \frac{(C_v - 3R/2)z}{b \cdot M\%_z}$ alle Beobachtungen an den drei Gasen weitgehend auf eine einzige Kurve legt.¹⁾ In der Funktion ist b die Bindezahl ($H_2O = 2$, $NH_3 = 3$, $CH_4 = 4$) und z der Reihe nach 1; 1,5 und 3. Die Funktion wird gegen $b M_b T/T_k$ aufgetragen, wo M_b das Molgewicht von OH, NH, CH ist, und T/T_k die reduzierte Temperatur. Roh haben wir die Funktion schon letzthin angegeben. Die Streuung der C_v im unteren stärker belegten Teil liegt in der Gegend von etwa ± 2 v. H.

Als sicherste Einzelzahlen haben wir den hier³⁾ mit der elektrischen Differentialmethode bestimmten (wenn auch vorläufigen) C_v -Wert von CH_4 (20°C) 6,57 und die drei neuen Zahlen von A. Eucken und K. v. Lüde⁴⁾ behandelt. Die Kurve fällt dann zwar vorzüglich in die Mitte zwischen die gemessenen H_2O -Werte untereinander und die CH_4 -Werte wieder untereinander, aber die im Gegensatz zu ihnen wesentlich nur von drei Stellen stammenden NH_3 -Zahlen liegen so im Mittel wenige v. H. höher. Wäre unser CH_4 -Wert (und der von Hrn. Eucken fast an gleicher Stelle) um etwa 2—3 v. H. zu klein, so käme unsere mit der B -Transformation erhaltene Kurve auch mit Hrn. Meckes bandenspektroskopischen Zahlen⁵⁾ für H_2O fast bis oben überein. Nun ist ein so großer Meßfehler zurzeit noch keineswegs anzunehmen, und so ist vermutlich die B -Transformation um den entsprechenden Betrag ungenau.

Da sie nicht zu den klassischen Grenzwerten von C_v , die wir durch C_g bezeichnen wollen, führen kann, wenn man von den CH_4 -Zahlen ausgeht, und C_v für H_2O oder NH_3 berechnet, so müßte man, mindestens für hohe Temperaturen, eine Ergänzung der sonst gut bewährten Näherung aufsuchen, um asymptotisch auf die Grenzwerte $C_g(\text{H}_2\text{O} = 11,92; \text{NH}_3 = 17,88)$ zu kommen.

Andererseits wäre zwar natürlich auch eine Überschreitung der klassischen Grenzwerte vermöge Elektronenanregung möglich. Aber bisher ist unseres Wissens bei keinem einatomigen Gas thermisch, durch Messung spezifischer Wärmen, ein merkliches thermisches Äquivalent von Elektronenanregung, durch Überschreitung von $3R/2 = C_v$, nachgewiesen; und es sind auch bei keinem mehratomigen Gas bisher mit Sicherheit C_v -Werte über den klassischen Grenzwerten C_g gemessen worden. Natürlich könnte auch unterhalb dieser Grenzwerte ein thermisches Äquivalent einer Elektronenanregungsstufe nachgewiesen werden. Auch das ist unseres Wissens bisher noch nirgends geschehen, und es wird wertvoll sein, solche Fälle zu finden.⁶⁾

Allerdings kann man auch gegen die bandenspektroskopische Berechnung einstweilen noch einige berechtigte Bedenken anführen.

Da sind zunächst die Verteilungsgesetze für Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen, und die Symmetrie-

Tabelle
Gemessene Molwärmen von CH_4 , NH_3 , H_2 (soweit)

CH_4				NH_3				T
T	ϑ	C_v	Zitat	T	ϑ	C_v	Zitat	T
83,1	1,436	5,27	a	243,1	0,6005	6,23	i	273,1
105,	,551	5,47	b	253,1	,625	6,28	i	373,1
142,	,745	5,25	b	263,1	,650	6,33	i	373,1
142,	,745	5,25	c	273,1	,6745	6,38	i	373,1
158	,830	5,22	c	273,1	,6745	6,38	p	373,1
186	,976	5,65	a	283,1	,6995	6,44		373,1
193	1,012	6,07	d	291,1	,7182	6,64	k	377,60
193,3	1,013	6,09	b	293,1	,724	6,48	i	413,1
199,	1,044	5,98	c	303,1	,749	6,56	i	433,1
222,	1,165	5,85	a	313,1	,7736	6,62	i	453,1
243,	1,275	6,15	d	323,1	,798	6,69	i	463,1
273,1	1,432	6,60	e	333,1	,823	6,76	i	473,1
273,1	1,432	6,56	f	343,1	,847	6,83	i	473,1
278	1,459	6,32	c	353,1	,872	6,90	i	473,1
278	1,459	6,37	a	363,1	,8965	6,97	i	473,1
288,1	1,511	6,50	d	373,1	,9215	7,04	i	473,1
293,1	1,538	6,57	g	373,1	,9215	7,01	p	483,1
297,7	1,561	6,58 ₃	h	383,1	,946	7,12	i	493,1
298,1	1,562	6,58	b	393,1	,971	7,19	i	503,1
373,1	1,959	8,61	f	393,1	,971	6,73	l	513,1
397,9	2,087	8,09	h	403,1	,996	7,27	i	523,1
473,1	2,483	10,59 ₈	f	413,1	1,018	7,35	i	533,1
481,2	2,524	9,21	h	423,1	1,044	7,43	i	543,1
573,1	3,005	12,47 ₆	f	473,1	1,165	7,65	p	553,1
573,1	3,005	12,4	e	573,1	1,412	8,46	p	563,1
673,1	3,535	14,27	f	582,1	1,436	8,3	m	573,1
773,1	4,060	15,97	f	695,1	1,715	9,0	m	573,1
873,1	4,575	17,60	f	795,1	1,961	9,1	n	573,1
873,1	4,575	17,9	e	796,1	1,965	9,8	m	573,1
				800	1,972	10,0	p	583,1
				1200	2,961	12,0	p	593,1
				1400	3,455	11,8	o	603,1
				2200	5,428	21,4	o	613,1
								623,1
								633,1
								543,1
								653,1
								663,1

Die Stellenanzahl in dieser Tabelle ist nur unter f, h und r als solche zu bewerten. Sie ist im übrigen einfach übernommen.

Die Fehlergrößen im ganzen Gebiet lassen sich an Hand dieser Zahlentafel hinreichend einschätzen; sie sind aber für die einzelnen Zahlen und Arbeiten sehr ungleich.

Tabelle 1

s, H_f (soweit möglich auf $v = \infty$ reduziert)

Zitat	H_2O				H_2O			
	T	ϑ	C_v	Zitat	T	ϑ	C_v	Zitat
i	273,1	,422	5,99	p	673,1	1,039	7,18	q
i	373,1	,5764	6,07	q	673,1	1,039	6,849	r
i	373,1	,5764	6,11	p	673,1	1,039	6,916	s
i	373,1	,5764	6,116	r	673,1	1,039	6,652	t
p	373,1	,5764	6,09	s	683,1	1,055	6,98	v
p	373,1	,5764	6,58,	t	773,1	1,194	7,13	v
k	377,66	,583	6,76	u	773,1	1,194	6,744	t
i	413,1	,638	6,08	q	800,	1,234	7,23	p
i	433,1	,669	6,10	q	823,1	1,271	7,27	v
i	453,1	,700	6,12	q	873,1	1,349	7,18	w
i	463,1	,716	6,14	q	873,1	1,349	7,408	r
i	473,1	,731	6,14	q	873,1	1,349	6,885	t
i	473,1	,731	6,34	p	923,1	1,426	7,26	w
i	473,1	,731	6,331	r	973,1	1,504	7,34	w
i	473,1	,731	6,25	s	973,1	1,504	7,062	t
i	473,1	,731	6,593	t	1023,1	1,580	7,43	w
p	483,1	,7467	6,16	q	1073,1	1,657	7,976	r
i	493,1	,7617	6,19	q	1073,1	1,657	7,30	t
i	503,1	,7773	6,21	q	1073,1	1,657	8,74	x
i	513,1	,7925	6,25	q	1123,1	1,735	11,69	x
i	523,1	,8082	6,27	q	1173,1	1,813	7,57,	t
i	533,1	,8238	6,30	q	1200,	1,855	8,37	p
i	543,1	,839	6,34	q	1273,1	1,966	7,90,	p
p	553,1	,8542	6,37	q	1273,1	1,966	8,515	r
p	563,1	,870	6,53	q	1473,1	2,277	8,708	t
m	573,1	,8854	6,48	q	1473,1	2,277	8,998	r
m	573,1	,8854	6,60	p	1523,1	2,352	10,44	y
n	573,1	,8854	6,52	s	1600,	2,47	9,31	p
m	573,1	,8854	6,61,	t	1613,1	2,491	10,05	z
p	583,1	,9012	6,43	q	1673,1	2,586	9,408	r
p	593,1	,9162	6,59	q	1673,1	2,586	9,673	t
o	603,1	,932	6,64	q	1813,1	2,800	10,89	z
o	613,1	,9475	6,72	q	1873,1	2,895	10,83	t
o	623,1	,963	6,78	q	2000,	3,091	10,0	p
o	633,1	,978	6,86	q	2073,1	3,205	11,84	p
o	643,1	,994	6,93	q	2273,1	3,515	12,95	p
o	653,1	1,009	7,00	q	2473,1	3,825	13,46	p
o	663,1	1,024	7,09	q	2573,1	3,980	13,57	p

Grenzwert $C_g = 11,84$

Für die Mitteilung der Zahlen unter r (bandenspektroskopische Werte für H_2O) danke ich Hrn. Kollegen Mecke, für die Zahlen unter s Hrn. Kollegen M. Jakob-Charlottenburg.

Literatur zu den C_v -Messungen an H_2O , NH_3 , CH_4

- a) Fr. A. Giacomin, Phil. Mag. (6) **50**. S. 146—156. 1925.
 - b) M. Trautz u. W. Badstübner, Ann. d. Phys. (5) **6**. S. 4ff. 1931.
 - c) R. W. Millar, Amer. Chem. Soc. **45**. S. 874—881. 1923.
 - d) W. Heuse, Ann. d. Phys. (4) **59**. S. 86. 1919.
 - e) H. B. Dixon, C. Campbell, A. Parker, Proc. Roy. Soc. A. **100**. S. 1. 1921.
 - f) H. B. Dixon u. Crofts, Journ. Chem. Soc. London **105**. S. 2036. 1914.
 - g) M. Trautz u. Fr. Kaufmann, Ann. d. Phys. (5) **5**. S. 604. 1930.
 - h) A. Eucken u. F. v. Lüde, Z. f. physikal. Chem. B. **5**. S. 436. 1929.
 - i) N. S. Osborne, H. F. Stimson, T. S. Sligh, Jr. u. C. S. Cragoe, Scient. Pap. Bur. Stand. **20**. S. 65—110. 1925; Refr. Eng. **10**. S. 145—168. 1923.
 - k) F. Voller, Dissert. Berlin. 1908.
 - l) H. V. Regnault, Mem. de l'acad. **26**. S. 1ff. 1862.
 - m) F. Haber u. S. Tamara, Z. f. Elektroch. **21**. S. 228ff. 1915.
 - n) W. Nernst, Z. f. Elektroch. **16**. S. 96ff. 1910.
 - o) H. Budde, Z. f. anorg. Chem. **78**. S. 159ff. 1912.
 - p) Chemikerkalender 1931, offenbar bandenspektroskopisch berechnet.
 - q) O. Knoblauch u. M. Jakob, Z. d. VDI. **51**. S. 128ff. 1907.
 - r) R. Mecke, bandenspektroskopisch berechnet, noch nicht veröffentlicht.
 - s) M. Jakob, Briefliche Mitteilung wahrscheinlichster Werte.
 - t) J. R. Partington u. W. G. Shilling, The specific heat of gases. London. Benn 1924.
 - u) Brinkworth, Phil. Trans. A. **215**. S. 383—483. 1915.
 - v) O. Knoblauch, E. Raisch, M. Jakob, H. Mollie r, A. Winkhaus, Münch. Sitzber. Math. Phys. Kl. **35**. S. 441. 1905; Mitt. über Forschungsarbeiten a. d. Gebiet d. Ingenieurwesens **35**. **36**. S. 109. 1906; Z. d. VDI. **51**. S. 81 u. 124. 1907; Münch. Sitzber. 1910, 1. Abh.; Z. d. VDI. **55**. S. 665. 1911; Mitt. über Forschungsarbeiten a. d. Gebiet des Ingenieurwesens **108**. **109**. S. 79. 1911; Z. d. VDI. **66**. S. 418. 1922; **59**. S. 376 u. 400. 1915.
 - w) L. Holborn u. L. Austin, Berl. Sitzber. 1905. S. 175; Wiss. Abh. PTR. **4**. S. 131. 1905; L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **18**. S. 739. 1905; (4) **23**. S. 809. 1907.
 - x) W. D. Womersley, Proc. Roy. Soc. London (A) **100**. S. 483. 1922; **101**. S. 112. 1922.
 - y) M. Pier, Z. f. Elektroch. **15**. S. 536. 1907; **16**. S. 897. 1910.
 - z) N. Bjerrum, Z. f. Physikal. Chem. **79**. S. 513. 1912.
- Zu p vgl. auch K. Wohl u. G. v. d. Elbe, Z. f. phys. Chem. (B) **5**. S. 241. 1929 u. F. Henning u. E. Justi, Z. f. techn. Phys. **11**. S. 191. 1930.

beziehungen, die für die statistischen Gewichte maßgebend sind, heute noch nicht so bekannt, daß sie nicht zur Zeit noch Un- gewißheit mit sich brächten.

Stets bleibt wohl die Gefahr der Extrapolation an zwei verschiedenen Stellen bestehen:

Einmal werden die für Energierchnung maßgebenden Frequenzen im einwandfreien Fall den (zumeist bei Zimmertemperatur gemessenen) Absorptionsspektren entnommen. Also brauchen sie auch nur für das Verhalten des Stoffs in dieser Temperaturgegend zwingend zu sein. Bei hohen Temperaturen aber können (vgl. oben) Elektronenanregungsstufen auftreten, die durch ihre Energiewerte C_v gegenüber dem ohne sie berechneten erhöhen können.

Zweitens könnte natürlich die Übertragung spektroskopischer Messungen an hochangeregten Systemen (mit der ihnen eigenen Un- definiertheit der Temperatur der Systeme) auf die rein thermische Gleichgewichtsgröße C_v fehlerhaft sein; doch ist dieser Fehler offenbar nur gelegentlich in photochemische Theorien eingegangen.

Es sieht nicht danach aus, als ob man durch diese beiden Extrapolationen wirklich schon Fehler in spektroskopische C_v -Berechnungen gebracht hätte, es bleibt im wesentlichen beim ersten Bedenken, dessen Behebung durch Fortbildung der Theorie man erhoffen muß; schon jetzt gibt es ja doch einige ganz gute Übereinstimmungen auf dem Gebiet, neben gelegentlichen Widersprüchen.⁴⁾

Die bandenspektroskopischen C_v -Werte von H_2O stimmen noch im Fehlerbereich mit den Messungen der spezifischen Wärmen, die man in der Literatur findet. Aber sie liegen doch immerhin etwas hoch. Zum Teil mag das damit zu erklären sein, daß die in der Literatur gegebenen Zahlen zum Teil linear aus mittleren Molwärmern berechnet sein mögen, was ihre Werte natürlich zu niedrig macht; doch zeigt graphische Darstellung, daß dieser Vorwurf nur wenige Zahlen trifft und in der Hauptsache an der relativ etwas zu hohen Lage der spektroskopischen Kurve nichts ändert.

Je nach dem Standpunkt wird also heute die Frage, welche Zahlwerte für C_v bei CH_4 , NH_3 , OH_2 die zur Zeit „wahrscheinlichsten“ seien, etwas verschieden ausfallen.

Um dem Leser Nachschlagen zu ersparen, und weil wir auch teils noch nicht veröffentlichte, teils umgerechnete Zahlen mitteilen, wollen wir zuerst die für die drei Gase vorliegenden C_v -Zahlen, die gemessen oder bandenspektroskopisch berechnet sind, mitteilen. Die Tab. 1 ist nicht ganz vollständig; denn einige Bestimmungen mit der x -Methode sind längst überholt, und einige Berechnungen (NH_3 und CH_4) fußen auf Unterlagen, deren Vollständigkeit oder Sicherheit in Zweifel gezogen

werden kann; beiderlei Zahlen glaubten wir weglassen zu sollen und hoffen, daß uns von den gesicherten Zahlen nichts entgangen sein möge.

Wir wollen jetzt die von uns berechneten, auf den gemittelten Meßdaten fußenden Zahlen in Tab. 2 zusammenstellen:

Tabelle 2
Aus der B_+ -Transformationen berechnete C -Werte

ν	$M\theta$	$F_b M\theta$	T_{H_2O}	I C_{vH_2O}	II T_{NH_3}	I C_{vNH_3}	II T_{CH_4}	I C_{vCH_4}	II	
15	.212	.220	285,4	5,89	6,00	135,1	5,79	5,89	54,9, [4,78]	4,84
20	.223	.232	380,6	6,04	6,17	180,1	5,93	6,05	73,3	4,87
25	.235	.245	475,7	6,21	6,35	225,2	6,09	6,22	91,6	4,97
30	.248	.262	570,9	6,39	6,58	270,2	6,26	6,45	109,9	5,08
35	.262	.282	666,0	6,58	6,86	315,2	6,45	6,71	128,2	5,20
40	.277	.298	761,2	6,79	7,08	360,3	6,65	6,92	146,5	5,33
45	.292	.319	856,3	6,99	7,36	405,3	6,84	7,20	164,8	5,45
50	.303	.340	951,5	7,14	7,65	450,3	6,99	7,48	183,2	5,55
55	.311	.360	1047	7,25	7,93	495,4	7,10	7,74	201,5	5,62
60	.331	.380	1142	7,53	8,20	540,4	7,36	8,01	219,8	5,81
65	.354	.398	1237	7,85	8,45	585,4	7,67	8,25	238,1	5,98
70	.379	.414	1332	8,19	8,67	630,4	8,00	8,46	256,4	6,19
75	.402	.430	1427	8,51	8,89	675,5	8,30	8,67	274,7	6,39
80	.424	.450	1522	8,81	9,16	720,5	8,59	8,94	293,1	6,57
85	.451	.470	1617	9,18	9,44	765,5	8,95	9,20	311,4	6,80
90	.482	.493	1713	9,60	9,76	810,6	9,36	9,51	329,7	7,07
95	.515	.520	1808	10,06	10,13	855,6	9,80	9,86	348,0	7,35
100	.545	.545	1903	10,47	10,47	900,6	10,19	10,19	366,3	7,60
110	.611	2093	11,38			990,7	11,07		403,0	8,15
120	.686			(11,92)		1081	12,07		439,6	8,79
130	.770			Grenze		1171	13,17		476,2	9,51
140	.863					1261	14,40		512,8	10,29
150	.954					1351	15,61		549,5	11,10
160	1,059					1441	17,00		586,1	11,95
170	1,150							(17,88)	622,7	12,72
180	1,245							Grenze	659,4	13,53
190	1,326								696,0	14,22
200	1,397								732,6	14,82
210	1,485								769,3	15,57
220	1,555								805,9	16,16
230	1,627								842,5	16,77
240	1,687								879,2	17,28
250	1,750								915,8	17,82
260	1,813								952,4	18,35
270	1,857								989,1	18,72
280	1,913								1026	19,20
290	1,961								1062	19,60
300	2,005								1099	20,00
									1400	22,3
									1600	22,9
									1800	23,1

Darin enthält die erste Spalte das Produkt Bindewert mal Molekulgewicht des Bindepaares (CH) mal reduzierte Temperatur für CH_4 . Die zweite enthält den zugehörigen Zahlwert von B_z , gemittelt über H_2O , NH_3 und CH_4 an Hand aller uns zugänglich gewesenen Meßzahlen. In der 3. Spalte ist das Stück dieser B_z -Kurve, für das bandenspektroskopische H_2O -Werte vorliegen, nur durch diese gezogen, ausgenommen ihr oberstes Ende, wo es an die Kurve von Spalte 2 stetig angeschlossen ist. Aus letzterer sind die $C_v II$, aus den Bandendaten von H_2O die $C_v I$ der dann folgenden Tabellen berechnet, denen die zugehörigen T beigesetzt sind. Letztere stammen aus Umrechnung der 1. Spalte in bekannter Weise.¹⁾

Für H_2O sind vielleicht die spektroskopischen Werte bis herauf zu etwa 1200°C die zur Zeit wahrscheinlichsten Mittel (vgl. auch weiter unten).

Für NH_3 , bis etwa 800 abs. Temp. herauf möchten wir zur Zeit für am besten durch Beobachtungen gestützt etwa jene Werte halten, die wir mit unserer $M^{2/3}$ -Funktion aus den bandenspektroskopischen Werten des H_2O berechnet haben. Es wird interessant sein, wieweit sie nach Abschluß der hier in Arbeit befindlichen Analyse des NH_3 -Spektrums mit den daraus spektroskopisch bestimmten übereinstimmen.

Für CH_4 ist das Spektrum noch nicht fertig bearbeitet. Unsere von $T = 190,6^\circ$ aufwärts aus dem C_v bei 293,1 und 297,7 berechnete (vgl. weiter unten), an die vorhandenen Messungen (Bevorzugung von g und h) sehr gut anschließende Kurve (Spalte 1 für CH_4 in obiger Tabelle) halten wir derzeit für die wahrscheinlichste. Deshalb werden wir uns auch auf sie stützen, wenn wir etwas über die C_v -Kurven der anderen Paraffine abzuleiten versuchen.

Aus unserer Decktransformation fallen, wie die Zahlen zeigen, nur die beiden höchsten gewiß unsicher gemessenen NH_3 -Werte heraus, und die bandenspektroskopischen Werte für H_2O deuten an, daß die Deckung der B_z zwischen H_2O und NH_3 einerseits, CH_4 andererseits nicht vollkommen ist.

Wir finden eine ganz einfache Ganzzahlenbeziehung, wenn wir $(C_v - 3R/2)$ bei CH_4 für die kritischen Punkte der drei Hydride vergleichen. Man erhält statt des graphisch best ermittelten Werts 2,60 bei T_{kCH_4} für T_{kNH_3} fast genau das doppelte, nämlich $2 \cdot 2,60_5 = 5,21$ und für die kritische Temperatur des H_2O fast genau das vierfache, nämlich $10 \cdot 28 = 4 \cdot 2,57$.

Man erhält also mit großer Näherung, vielleicht genau (so daß man einen Beleg für Richtigkeit der C_v - T -Kurve damit gewinne),

$$C_{v\text{CH}_4} = 3R/2 \quad \text{bei} \quad T_{k\text{CH}_4} \quad T_{k\text{NH}_3} \quad T_{k\text{OH}_2} \\ \text{wie} \quad 1 : 2 : 4$$

Die Quotienten von $\left(\frac{T_k \cdot C_v}{M}\right)^{1/4}(b - 1)$ ergeben diese Zahlenstufung; aber der Ausdruck scheint uns nicht einfach genug, um der sehr glatten Beziehung fruchtbare gerecht zu werden. Sachgemäß scheint es, in dieser „homologen“ Reihe von einem T_k zum nächsten stets Verdoppelung des $C_v = 3R/2$ zu behaupten oder, was zahlenmäßig dasselbe ergibt, zu sagen, daß $C_v = 3R/2$ in dieser Reihe von T_k zu T_k im Verhältnis der p_k steigt. Letzteres ist die zweite auf dem Gebiet beobachtete Ganzzahlenbeziehung der kritischen Drucke. Ob sie genau ganzzahlig ist, ist natürlich noch nicht zu sagen.

Wie der nächste Abschnitt zeigt, ließe sich über H_2O und NH_3 noch weit mehr Gesetzmäßiges aussagen, kennte man die kritischen Temperaturen ihrer höheren Homologen (H_2O_2 und N_2H_4) und wäre man in der Lage, von diesen nicht nur die ersten, sondern auch noch höhere Glieder darzustellen und zu untersuchen. Denn aus Eigenschaftsgrößen der Homologen des CH_4 läßt sich seine C_v - T -Funktion gewinnen. Dazu gehen wir jetzt über.

II. Die Molwärme der Paraffine

Zahlreiche Messungen liegen hier nur für CH_4 vor bis fast $T = 900$ herauf; sie sind, wie es nach der Einfachheit unserer für sie erhaltenen T -Funktion zu urteilen scheint, im ganzen brauchbar. C_2H_6 ist in der PTR. für drei nahe beieinander liegende Temperaturen gemessen; wir haben die Zahlen auf unseren kleineren Luftwert umgerechnet. Für die anderen Gase liegen kaum frühere Zahlen vor; das meiste haben hier die Dampfdruckkurven ergeben; sie erst ließen uns Regelmäßigkeiten ableiten.

Tab. 3 enthält unseres Wissens alles, was man experimentell von den C_v der höheren Paraffine weiß.

Tabelle 3
Gemessene Molwärmen C_v höherer Normalparaffine

Gas	T	θ	C_v	Zitat	Gas	T	θ	C_v	Zitat
C_2H_6	191,1	,626	8,42	<i>d</i>	C_4H_{10}	273,1	,641	17,3	<i>b</i>
	238,1	,780	9,01	<i>d</i>	$n-C_5H_{12}$	359,1	,764	27,5	<i>e</i>
	(283,1)	,928	(8,60)	<i>e</i>	$n-C_6H_{14}$	298,1	,587	32,6	<i>b</i>
	288,1	,944	10,35	<i>d</i>		353,0	,695	29,4	<i>C</i>
	(323,1)	1,057	(9,30)	<i>e</i>					
C_3H_8	1,221	(10,45)	<i>e</i>		$n-C_7H_{16}$	302,9	,561	39,1	<i>b</i>
	273,1	,741	12,6	<i>b</i>	$n-C_8H_{18}$	298,3	,524	45,3	<i>b</i>
	289,1	,785	15,3	<i>A</i>					
	293,1	,795	13	<i>B</i>					

Die Zitate beziehen sich auf die bei Tab. 1 gegebenen Stellen. Für *e* ist zu bemerken, daß die unter *e* angegebenen Zahlen später von H. B. Dixon, G. Greenwood in Proc. Roy. Soc. (A) 105. S. 199—120. 1924 so abgeändert wurden, wie sie in Tab. 3 stehen. Weiter bedeuten:

A J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. 54. S. 101. 1893.

B A. Daniel u. P. Pierron, Bull. soc. chim. [3] 21. S. 1. 1899.

C Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Bd. II. 1923.

Die unter *e* bei C_2H_6 mitgeteilten, geklammerten Zahlen, mit der χ -Methode erhalten, scheinen uns wie viele Ergebnisse dieser Methode, wesentlich zu niedrig.

Die Theorie kann sich auf das rotations- und schwingungsfähige Molekельmodell stützen; oder sie kann mehr phänomenologisch vorgehen, indem sie die kürzlich mitgeteilten Beziehungen von C_v zu Molgewicht, Bindezah und kritischen Daten benutzt.

Das Molekельmodell führt zur Kenntnis der klassischen C_v -Grenzwerte, die wir mit C_g bezeichnen. Ist N die Atomzahl, so ist $N - 1 = b$ bei den Paraffinen die Bindezah und $C_g = 3R \cdot b$; mithin auch $C_g - 3R/2 = 3R(b - 1/2)$, womit die Bedeutung von $b - 1/2$ hervortritt. Die C_g der Paraffine stehen um je etwa 18 cal/grad entsprechend neun Schwingungsfreiheiten voneinander ab.

Erreichung von C_g bedeutet Wärmesättigung der Molekель (solange noch keine Elektronenanregungsstufen möglich sind); sie ist bisher noch in keinem Fall praktisch erreicht worden bei mehratomigen Molekeln, genähert wohl bei zweiatomigen. Streng wird sie ja im Idealfall nur asymptotisch erreicht; und man wird vorherige Umsetzung oder Zerfall erwarten. Man

darf aber soviel sagen, daß C_v grundsätzlich (nach Art einer Überschreitungsscheinung) hinreichend genähert müßte erreicht werden können (bei Ausbleiben der Elektronenanregung). Und zwar müßte diese Erreichung schon in jenem Gesetz vorgesehen sein, das die Änderung von C_v mit T bei den tieferen Temperaturen beherrscht.

Ein solches Gesetz können wir nun in der Tat angeben für das Methan, und mit einem kleinen Beisatz auch für die Paraffine, seine engen Homologen. Ein bei mittlerer Temperatur gemessener C_v -Zahlwert genügt danach zur Berechnung der ganzen C_v - T -Kurve; denn die chemischen Formeln der Paraffine und ihre kritischen Temperaturen sind bekannt. Sie sind das einzige, dessen wir zur Berechnung bedürfen. Sie gestaltet sich z. B. bei Methan einfach so:

$$(1a) \quad 3R/2 + (C_{v,T_k} - 3R/2) \cdot \frac{G_T}{G_{T_k}} = C_{v,T}.$$

Darin ist $C_{v,T}$ die Molwärme bei der Temperatur T , während C_{v,T_k} die (für $v = \infty$ natürlich) bei T_k ist, beides für CH_4 . Die für alles weitere grundlegende Funktion G erhält man aus:

$$(1b) \quad G_{T_k} = \frac{b \cdot M^{2/3}}{b - 1/3}.$$

Darin ist T_k die kritische Temperatur, b die Bindezah und M das Molgewicht des CH_4 . Soweit macht die Sache noch keinen merkwürdigen Eindruck, und man ist versucht, die $2/3$ Potenz als einen der üblichen Anpassungsfaktoren aufzufassen; mag sein, daß dies zuletzt sich so herausstellen kann. Einstweilen jedenfalls ist die Übereinstimmung vermöge dieser Potenz quantitativ, wie wir weiter unten an Zahlen zeigen.

Nun aber kommt etwas scheinbar befremdendes: G_T nämlich ist zwar dieselbe Funktion wie G_{T_k} , jedoch für ein anderes Paraffin, und zwar für jenes, dessen kritische Temperatur eben T ist, und dessen Molgewicht M , Bindezah b . Eigenschaften der anderen Paraffine also entscheiden hier über die T -Funktion des C_v von CH_4 .

Danach könnte es scheinen, als ob man G und also C_v nur für solche T -Punkte bestimmen könnte, wo kritische

Temperaturen von höheren Paraffinen liegen. Der Überzeugungswirkung wegen haben wir die Berechnung (vgl. weiter unten) auch in der Tat mit Benützung dieser Punkte geführt.

Aber wir sind davon unabhängig vermöge jener Beziehungen zwischen T_k und M , die wir in der vorigen Mitteilung angaben: $M^a/T_k^2 = \text{const}$, wo a und const für CH_4 und C_2H_6 , dann für C_3H_8 und C_4H_{10} , dann endlich für C_5 bis C_8 und wahrscheinlich auch für die höheren Paraffine je dasselbe ist. Daher kann man für „imaginäre“ Paraffine zwischen zwei benachbarten reellen mit demselben Ausdruck rechnen, und jeder Temperatur ein Molgewicht zuordnen; jeweils in einem Gebiet, wo man der Konstanz von a und von const gewiß ist und keinen Sprung zu gewärtigen hat. Das ist aber offenbar über C_5 durchweg zulässig, soweit heute zu beurteilen.

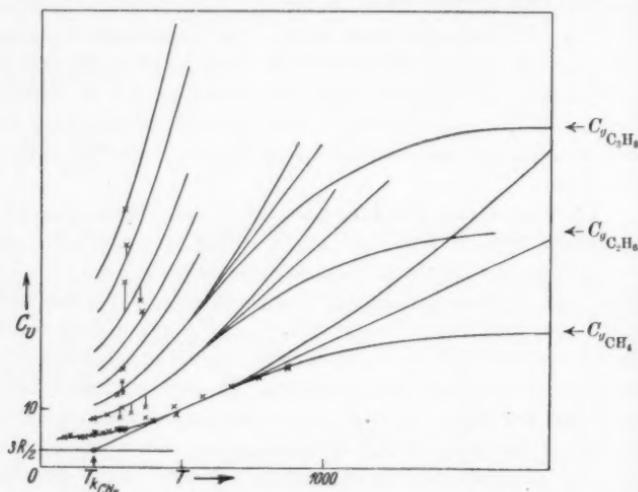
Trägt man das Ergebnis für CH_4 in ein C_v - T -Diagramm hinreichend großen Maßstabs ein, so sieht man übrigens, daß die T_k , deren wir uns bedienten, und die unmittelbar gemessene Zahlen sind (also nicht durch Benützung der M - T_k -Beziehung „gemittelt“), mit unregelmäßigen kleinen Fehlern behaftet sind, die zwar nur sehr wenig ausmachen, aber an der Punktfolge der Kurve doch ganz wohl merklich. In unseren Zahlentafeln haben wir der Kontrolle wegen nicht die ausgeglichenen Zahlen eingesetzt; sie sind nicht weniger genau als ausgeglichene, weil die prozentualen anderweitigen Fehler diese geringen Störungen weit übertreffen.

Mit der obigen C_v -Berechnung kommt man erfahrungsgemäß bis $C_v = C_g/2$ aus. Über $C_g/2$ liegen nur bei CH_4 noch Punkte vor, auch da nur zwei, und naturgemäß nicht sehr sicher. Sie liegen unter der berechneten Kurve. Diesem Widerspruch schließt sich ein zweiter an; die Funktion (1) kann nicht zum Grenzwert führen, und bedarf also einer Abänderung oder Ergänzung. Das Experiment weist darauf hin, daß die Abänderung erst etwa bei $C_g/2$ eintreten darf, und wenn man durch die beiden tiefliegenden Punkte eine Kurve zum Grenzwert hinaufzieht, so daß sie ihn asymptotisch bei ein paar 1000° leidlich erreicht, so fällt sogleich eine Symmetrie auf: Die neue C_v - T -Kurve hat in Gegend von $C_g/2$ jetzt einen Wendepunkt und die Tangente an sie durch ihn

halbiert sehr genau die Ordinatenabstände der alten und der neuen C_v -T-Kurve (vgl. unterste Kurve in der Figur).

Angesichts dieser sehr einfachen Beziehung und der vor trefflichen Übereinstimmung des unteren Kurventeils mit den gemessenen Zahlen gewinnt die Funktion (1) an theoretischem Gewicht.

Legt man die Tangente (vgl. Fig. 1) an den Punkt $C_g/2$ der C_v -T-Kurve, der ja noch experimentell belegt ist, und



C_v der ersten 8 Normalparaffine gegen T aufgetragen

Fig. 1

mit (1) erhalten wird, so trifft sie unten den Betrag der Ordinate $3R/2$ genau an der Abszissenstelle T_k des Methans, also bei $190,6^\circ$. Wegen dieser ausgezeichneten Lage gerade dieser Tangente haben wir sie zur Extrapolation der C_v -Werte bis zum Grenzwert 23,84 in Tab. 2 verwendet. Und die Rechnung schließt sich jetzt auch den höchsten beiden Meßpunkten an. Aber sie führt, wie es scheint, schon bei tieferen Temperaturen in die Nähe des Grenzwerts, als man es spektroskopisch erwarten möchte; obwohl nun diese Erwartungen einstweilen noch nicht bindend gemacht werden können, so wollen wir doch feststellen, daß außer der Annahme der

grundlegenden Gültigkeit unserer Funktion (1) oder einer ihr sehr ähnlichen, und außer der bestechenden Wahl für die Lage der Tangente noch eine weitere Annahme eingeht, die doch vielleicht nicht ganz stichhaltig ist. Das ist die Behauptung, es gelte $M\% / T_k^2$ wirklich für beliebig hohe Nummern der Normalparaffine, von und mit Pentan. Wenn also zu den betreffenden T_k je ein größeres M gehört, als nach dieser Vorschrift, und der Unterschied braucht nur klein zu sein, dann steigt unser berechnetes C_v in der Tat langsamer zum Grenzwert. Daß es ein größeres M sein müßte, zeigt die Rechenvorschrift, die man an Hand der beschriebenen Tangentenwahl und Subtraktionsvorschrift aus (1) bekommt:

$$(2) \quad C_v \text{ über } C_g/2 = 2 \left(\frac{C_g}{2} - \frac{3R}{2} \right) \cdot \frac{T - T_k}{T_{C_g/2} - T_k} - (C_{v_T} - 3R/2).$$

Ein Nachweis für das Versagen des $M\%$ -Ausdrucks bei hohen M wird angesichts der wachsenden Zersetzungsfähigkeit der Paraffine immerhin vielleicht zweifelhaft ausfallen, und also der Entwicklung einer sachgemäßen Theorie dieser neuen eigentümlichen Ganzzahlbeziehungen zwischen T_k und M vorbehalten bleiben.

Man kann aber auch die Tangente etwas anders legen, ohne mit Messungen in sicheren Konflikt zu kommen. Z. B. an den Punkt $C_g = 8$, was voller Entwicklung aller Freiheiten außer den CH-Valenzschwingungen entspräche. So käme man bei rund 2000 abs. Temp. auf etwa halbe Anregung bei letzteren, wie es spektroskopisch erwartet wird. Immerhin liegen dann die zwei höchsten Meßpunkte reichlich zu hoch und die Tangente schneidet dann nicht mehr auf einem besonders ausgezeichneten Punkt die $3R/2$ -Gerade. Die Zahlwerte würden dadurch übrigens noch bei $T = 1200$ erst um etwa 3 v. H. verringert, bei 2000 etwa ums Vierfache davon. Wir haben wegen dieser Kleinheit und der Unsicherheit des ganzen Hochtemperaturgebiets von Rechnungen mit dieser zweiten Annahme abgesehen, teilen aber wegen ihrer Möglichkeit alle unsere Hochtemperaturberechnungen von C_v nur mit den dadurch bedingten Vorbehaltungen mit.

Damit ist die Berechnung von C_{v_T} für CH_4 vom kritischen Punkt $T = 190,6^\circ$ abs. bis zur Annäherung an den Grenz-

wert C_g vollständig gegeben, und die Frage nach der T -Funktion und dem Betrag der Molwärme des CH_4 anscheinend durch eine Bruttobeziehung aufs einfachste gelöst. Wieweit das streng ist, kann unseres Erachtens nur die Erfahrung an Hand neuer und sicherer Messungen lehren.

Die anderen Paraffine werden sich jedenfalls ähnlich verhalten, so daß man vermutlich die Gl. (1) und (2) für ihre C_v - T -Kurven mit guter Näherung übernehmen kann. Und das tun wir auch (so ist auch Tab. 4 berechnet), bis zahlreichere und genauere Messungen als man heute hat, zu anderem Vorgehen nötigen. Dafür, daß wir mit Gl. (1) und (2) nahe richtig gehen, spricht außer der allgemeinen Ähnlichkeit der Paraffine auch die Tatsache, daß man bei Weglassen des Faktors $b - \frac{1}{2}$ aus (1 b) die Gl. (1 a) zur Berechnung von C_v eines höheren Paraffins bei seiner kritischen Temperatur, aus C_v von CH_4 bei $T = 190,6^\circ$ benutzen kann. Man muß dazu nur b und M ohne Index und ebenso C_{v_T} auf das höhere Paraffin beziehen (also nicht auf CH_4 bei der kritischen Temperatur des höheren Paraffins). Man kommt bereits damit zu einer ganz erheblichen Annäherung an die gemessenen Äthanpunkte, und auch bei Propan geht es noch. Ebenso kommt man bei C_2H_6 (vgl. weiter unten) zu vollkommener, bei Propan noch zu leidlicher Übereinstimmung, wenn man die inneren spezifischen Wärmeln ($C_v - 3R/2)/M$ je für die kritischen Temperaturen aus der Zahl von CH_4 , dadurch gewinnt, daß man sie mit dem Verhältnis der T_k selbst multipliziert.

Wegen der Periodizitätsabweichungen aber gerade der ersten Glieder der homologen Reihe werden gerade die fünf, vielleicht auch sechs ersten Glieder davon ihre C_v anders stufen als die höheren Glieder, zwischen denen wohl dann regelmäßige Additivitäten bestehen werden. Ähnlich verhielten sich auch die $M^a/T_k^2 = \text{const.}$ Wahrscheinlich werden die C_v -Zuwächse für gleiche Temperatursteigerung sich zwischen C_1 und C_5 schwach periodisch stufen; doch erlaubt die kleine Anzahl der Messungen und ihre Ungenauigkeit nicht, diese Behauptung heute schon ganz zu sichern.

Mit dem ganzen Erfahrungsmaterial kommt man (was ebenfalls in Tab. 4 benutzt ist) am besten in Einklang, wenn

man für die Paraffine C_x je bei T_k nach der einfachen Vorschrift berechnet:

$$(3) \quad C_{v,x} = 3R/2 + (C_{v,x-1} - 3R/2) \cdot \frac{b_x}{b_{x-1}} \left(\frac{M_x}{M_{x-1}} \right)^{p/6}.$$

Darin ist p :

CH_4	—	5
C_2H_6	—	4
C_3H_8	—	5
C_4H_{10}	—	4
C_5H_{12}	—	6,5
C_6H_{14}	—	9
C_7H_{16}	—	9
C_8H_{18}	—	

und wohl ebenso weiter

Die C_2H_6 -Zahlen der PTR (reduziert vgl. oben) fallen so ganz genau auf die berechnete Kurve, während die x -Werte, wie üblich für C_2H_6 viel zu klein sind. Die C_v bei T_{k,CH_4} liegen für C_2H_6 ein wenig höher, als man sie mit $2/3$ (statt $5/6$) für p berechnen würde. Und eben um diese Differenz an diesem Temperaturpunkt muß man über $3R/2$ gehen mit dem Anfangspunkt der C_2H_6 -Tangente, um den Oberteil der Kurve in der bereits beschriebenen Weise nach unten zu wenden. Dasselbe wiederholt sich bei Propan und, soweit sich das an Hand der paar Meßpunkte, die man heute hat, beurteilen läßt, auch bei den höheren Gliedern. (Die Figur gibt die Kurven von C_1 bis C_8 mit allen Meßpunkten X.) Die Differenz der Tangentenschnittpunkte mit $3R/2$ beträgt für $C_1 \quad C_2 \quad C_3 \quad C_4 \quad C_5 \quad C_6$ in Graden etwa 0 10 7 15 10 20 und bedingt in den Verwendungsgebieten der Zahlen (die höheren Paraffine verfallen der Zersetzung bei höherer Temperatur) nur ganz kleine Differenzen, merklich erst etwa bei $5/6$ des Grenzwertes, immer noch längst in der heutigen Unsicherheit. Das bedeutet umgekehrt, daß die Temperaturfunktion, deren wir uns bei allen Paraffinen bedienten, recht nahe an der wahren liegen dürfte, vollends bei den niederen Gliedern.

Wäre die darinliegende enorme Extrapolation nicht etwa richtig, so wäre die Brauchbarkeit der einfachen Wendetransformation unserer C_v -T-Kurve doch wohl kaum zu verstehen.

Man kann darin, daß sie sich ergab, geradezu eine Stütze der T_k -Vorausberechnung sehen; es wäre auch schwer einzusehen, was nach 8°C sich noch viel ändern soll, wenn es ab 5°C galt; eine andere Frage

ist, ob man es genau genug kannte, und diese Frage ist natürlich für die T -Funktion der Paraffine mit mehr C-Atomen immer weniger sicher zu bejahen. Das drückt sich bereits darin aus, daß die zur „Wendung“ des oberen Kurventeils nötige Tangente bei höheren C den Wert $3 R/2$ an immer tiefer unter $T_{k\text{CH}_4}$ liegenden Temperaturpunkten schneidet, und daß trotz dieser Anpassung schließlich die gewendete Kurve nicht mehr asymptotisch horizontal auf den Grenzwert C_g führt. Es liegt deshalb natürlich sehr nahe, die M -Exponenten in der jeweiligen T -Funktion eines gegebenen Paraffins als (mindestens mit-) bestimmt anzusehen durch denjenigen M -Exponenten, mittels dessen man das T_k aus dem $T_{k\text{CH}_4}$ ermittelt hat. Das läuft aber auf eine Verpassungsrechnung hinaus, die an der Übereinstimmung mit den sehr kurzen experimentell belegten Teilen der C_v - T -Kurven über $C = 1$ nichts nachweisbares ändert und erst einen Zweck und Sinn gewinnen kann, wenn man das C_v - T -Meßfeld mit mehr guten Punkten belegt hat.

Wir teilen jetzt die Zahlen mit, die sich nach Gl. (1—3) für Paraffine ergeben haben, und erinnern bezüglich der Hochtemperaturzahlen an die dafür geltenden Vorbehalte. Ein Vergleich mit Tab. 3 zeigt die gute Übereinstimmung. Daß sich die C_v - T -Kurven bei wachsendem C_v , mit wachsendem Molekulgewicht, bzw. wachsender Atomzahl immer steiler aufrichten, ist eine sehr allgemeine Erfahrung, mechanisch verständlich, und kommt auch in der folgenden Tabelle zum Ausdruck. In Fettsatz wiedergegeben sind die C_v bei T_k und die Ausgangszahl 5,58, die mit Gl. (1) an die Zahl bei $305,2^\circ$ angeschlossen ist, welche ihrerseits mit belangloser Extrapolation aus den Zahlen $T = 288,1$ (d) und $T = 293,1$ (g) gewonnen ist.

Die inneren spezifischen Wärmen der untersten Paraffine stufen sich übrigens zwischen CH_4 und C_2H_6 genau im Verhältnis ihrer T_k und von da ab bis zum Pentan recht genau additiv, wenn man sie bei dem jeweiligen T_k nimmt.

$\frac{C_v - 3 R/2}{M}$	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}
relativ =	5	8	10	12	14	17	22

Auch das Verhältnis $(C_v - 3 R/2)/C_g$ zeigt natürlich eine regelmäßige Stufung, es verhält sich zwischen CH_4 und C_2H_6 z. B. genau wie die Bindezahlen 4:7 usf.

Das Rechenverfahren stimmt, an den prüfbaren Stellen (CH_4 vor allem) ausgezeichnet und entwickelt die ganze Kurve ohne Verpassung, aus einem Punkt. Dies lädt zu großen Verallgemeinerungen ein. Man darf vermuten, daß das Ver-

Tabelle 4

Anschließend an die Messungen nach Gl.(1—3) berechnete Molwärmens C_v
der Paraffine

Gas	T_k	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}
CH_4	190,6	5,58	8,34	10,8	13,8	16,4	20	27	33
C_2H_6	305,2	6,70	10,66	14,2	18,4	22,1	28	37	46
C_3H_8	368,7	7,68	12,65	17,1	22,5	27,2	34	46	57
C_4H_{10}	426,3	8,56	14,49	19,8	26,1	31,7	40	54	68
C_5H_{12}	470,3	9,38	16,18	22,3	29,5	35,9	45	61	77
C_6H_{14}	507,9	10,15	17,76	24,6	32,7	39,9	50	68	86
C_7H_{16}	539,9	10,88	19,27	26,8	35,8	43,6	55	73	91
C_8H_{18}	569,3	11,57	20,5	28,9	38,6	46,4	59	77	96
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	622,9	12,72	22,6	32,1	42,9	51,6	65	85	105
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	738,0	14,93	26,8	38,6	51,4	62,3	78	100	121
$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	831,2	16,51	29,7	43,2	57,2	69,6	90	109	—
$\text{C}_{40}\text{H}_{92}$	983,2	18,67	33,7	49,3	65,1	79,4	99	—	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{92}$	1107,3	20,1	36,1	53,2	70,0	85,6	106	—	—
$\text{C}_{15}\text{H}_{92}$	1163,5	20,8	37,1	54,8	71,9	88,0	109	—	—
$\text{C}_{50}\text{H}_{192}$	1311,1	21,7	38,9	57,9	75,6	92,7	—	—	—
$\text{C}_{100}\text{H}_{482}$	1553	22,8	40,2	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_{170}\text{H}_{245}$	1750	22,9	—	—	—	—	—	—	—
Grenzwert von	$C_v = 23,84$	41,7	59,6	77,5	95,4	113,2	131,1	149,0	

Die T_k für Paraffine über $8C$ sind nach $M^{5/6}/T_k^2 = 0,000159_4$ berechnet.

fahren mit derartigen Funktionen von M^a (wo in a kleine Ganzzahlen stecken) und T_k die Größe $C_v - 3R/2$, auch C_g zu verbinden, und Homologe beizuziehen, noch an vielen anderen Stoffen, wo nicht im Prinzip an allen fruchtbar sein wird. Dies um so mehr, als die benützte Funktion bereits in den vorangehenden Abhandlungen sich als vielfach verwendbar erwiesen hat, wo es sich um C_g handelte. Wir werden daher den induktiven Weg damit fortsetzen und vertrauen darauf, daß er Überblick und Theorie für die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten gewinnen lassen wird.

Zusammenfassung

1. Indem für H_2O , NH_3 , CH_4 die Größe $\frac{(C_v - 3R/2)z}{bM^{5/6}}$ gegen $bM_b T/T_k$ aufgetragen wird (b = Bindezahl; M = Molgewicht, M_b dasselbe für OH , NH , CH , $z = 1; 1,5; 3$), fallen alle experimentellen Angaben für die drei Gase (die tabelliert sind) nahezu auf eine und dieselbe Kurve. Fehlermöglichkeiten

werden besprochen, auch einiger Einwände gegen bandenspektroskopische C_v -Berechnung gedacht, und der Versuch gemacht, wahrscheinliche C_v -Werte für die drei Gase zusammenzustellen.

2. An der C_v -Kurve des CH_4 findet sich dabei eine einfache Ganzzahlenbeziehung zu den kritischen Temperaturen von CH_4 , NH_3 und OH_2 . Die $C_v - 3R/2$ für CH_4 bei diesen drei Temperaturen stehen im Verhältnis 1:2:4 (wie die p_k). Man kann dies als weiteren Beleg für die (vgl. weiter unten) auch sonst gut gestützte CH_4 -Kurve gelten lassen.

3. Vermutlich ist die CH_4 -Kurve, die gemessen ist, recht nahe richtig; bei H_2O und namentlich bei NH_3 scheint der Sachverhalt noch nicht gewiß; man darf sich bei H_2O zur Zeit vielleicht am ehesten auf die spektroskopischen Werte stützen.

4. Die C_v -T-Kurve des CH_4 läßt sich von $T_{k_{\text{CH}_4}}$ aufwärts bis C_g im Einklang mit der Erfahrung und mit den theoretischen Gesichtspunkten durch $C_{v_T} - 3R/2 = (C_{v_{T_k}} - 3R/2) \cdot G_T/G_{T_k}$

darstellen, wo $G_{T_k} = \frac{b \cdot M^{7/5}}{b - 1/2}$ und wo der Index T_k sich auf die kritische Temperatur des CH_4 bezieht, für welches auch b und M in G_{T_k} zu nehmen ist. In G_T bezieht man sich auf ein höheres Paraffin, dessen Molgewicht dann M , dessen Bindenzahl b und dessen kritische Temperatur T ist. Oberhalb $C_g/2$ subtrahiert man im C_v -T-Diagramm von den Ordinaten der im Punkt $C_{g/2}$ gezogenen Tangente ihren Abstand von der soeben gegebenen Funktion und kommt so mit der Erfahrung jedenfalls nahe, auf einige Prozent in Einklang, und beim Grenzwert C_g asymptotisch an. Die Tangente schneidet $3R/2$ genau an T_k für CH_4 . Damit erscheint es möglich, aus einem einzigen Meßpunkt von C_g (z. B. bei Zimmertemperatur) unter Kenntnis der bloßen kritischen Temperaturen der anderen Paraffine und ihrer chemischen Formeln die ganze C_v -T-Kurve des CH_4 zu berechnen.

5. Für die anderen Paraffine x berechnet sich je für ihr T_k

$$C_{v_x} - 3R/2 = (C_{v_{x-1}} - 3R/2) \cdot \left(\frac{b M_x}{b M_{x-1}} \right)^{p/6}$$

worin der Exponent p der Reihe nach für 1 2 3 4 5 6 7 8 C-Atome im Paraffin den Betrag hat: 5 4 5 4 6,5 9 9

6. Die übrigen Punkte im C_v -T-Diagramm der ersten fünf höheren Paraffine erhält man mit derselben Vorschrift wie beim CH_4 , nur daß die Tangente mit $3R/2$ bei $7-20^\circ$ unter $T_{k\text{CH}_4}$, wieder periodisch gestuft, schneidet; unsicherer natürlich für die höheren Glieder. Bei CH_4 und C_2H_6 verhalten sich die $\frac{C_v - 3R/2}{C_g}$ recht genau wie die Bindezahlen, also wie 4:7 die $\frac{C_v - 3R/2}{M}$ aber wie die T_k , während sie von C_2 bis C_5 linear wachsen.

7. Damit sind grundsätzlich neue Beziehungen von C_v zu M , b und T_k von so großer Ausdehnung, so einfacher Form und so großer Genauigkeit aufgefunden, teilweise auch von so neuer Art, daß man für mehratomige Stoffe den eingeschlagenen Weg sicher weiterverfolgen wird.

Literatur

- 1) M. Trautz, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 433. 1931.
 - 2) M. Trautz u. W. Badstübner, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 185. 1931.
 - 3) M. Trautz u. F. Kaufmann, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 581. 1930.
 - 4) A. Eucken u. F. v. Lüde, Ztschr. f. physikal. Chem. 5. S. 413. 1929.
- 5) Hrn. R. Mecke habe ich für Überlassung seiner für H_2O berechneten C_v -Zahlen zu danken.
- 6) Hr. Mecke macht mich darauf aufmerksam, daß dies bei NO zu erwarten ist.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, 18. Februar 1931.

(Eingegangen 22. Februar 1931)

**Eine neue gasthermometrische Bestimmung
von Fixpunkten unterhalb 0° in Verbindung
mit Tensions- und Widerstandsthermometern**

Von W. Heuse und J. Otto

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 2 Figuren)

Einleitung

Die gesetzliche Temperaturskala für Deutschland ist grundsätzlich die thermodynamische. Für den praktischen Gebrauch wurde sie in Übereinstimmung mit den international angenommenen Vereinbarungen durch die Bekanntmachung vom 3. 4. 1928¹⁾ in einer Form festgelegt, in der sie nach Maßgabe der derzeitigen Bedürfnisse und Kenntnisse der thermodynamischen Skala entsprach. Die Bekanntmachung über die „gesetzliche“ Temperaturskala erteilt einerseits einer Anzahl stets wiederherstellbarer Gleichgewichtstemperaturen (Festpunkte) bestimmte Zahlenwerte zu, andererseits gibt sie Vorschriften für die Benutzung von Interpolationsinstrumenten (Platinwiderstandsthermometer) für Messungen zwischen den Festpunkten. Sowohl die Zahlenwerte der Festpunkte, als auch die Interpolationsvorschriften können sich infolge des Fortschrittes der wissenschaftlichen Erkenntnis ändern.

Im Interesse der dauernden Verwendbarkeit der „gesetzlichen“ Temperaturskala, auch bei Temperaturmessungen höchster Genauigkeit, ist es geboten, den Grad der Angleichung an die thermodynamische Skala stets im Auge zu behalten. Dies gilt besonders für das Gebiet tiefer Temperaturen, wie die weiter unten mitgeteilte Zusammenstellung über die bisherigen Messungen zeigt. Es war deshalb von Wert, daß die

1) Reichsministerialblatt 1928, Nr. 17; vgl. auch F. Henning und J. Otto, Ztschr. f. Phys. 49. S. 742. 1928.

Anordnung¹⁾, die sich bei gasthermometrischen Versuchen über Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten von Gasen bewährt hatte, die Möglichkeit bot, die Beziehungen zwischen der thermodynamischen und der „gesetzlichen“ Skala erneut zu prüfen.

Als Heliumthermometer wurde die Anordnung dazu benutzt,
die Erstarrungstemperatur des Quecksilbers,
die normale Sublimationstemperatur von Kohlendioxyd,
die normale Siedetemperatur von Sauerstoff und
die normale Siedetemperatur von Wasserstoff

in der thermodynamischen Skala zu bestimmen.

Bei diesen vier Festpunkten wurden noch zwei Platinwiderstandsthermometer angeschlossen, aus deren Angaben sich gemäß den Vorschriften der Bekanntmachung vom 3. 4. 1928 sodann für den Erstarrungspunkt des Quecksilbers und den Sublimationspunkt des Kohlendioxyds Temperaturen in der „gesetzlichen“ Skala ergaben.

Übersicht über die bisherigen Beobachtungen

Für den normalen Sauerstoffsiedepunkt liegen Beobachtungsreihen aus älterer und neuerer Zeit vor. Die älteren Messungen²⁾, die durchweg in Verbindung mit Gasthermometern ausgeführt wurden, kommen ihrer Ungenauigkeit und ihrer großen Streuung wegen für diese Zusammenstellung nicht in Frage.

Auch die Messungen von Keyes und seinen Mitarbeitern³⁾, die den normalen Siedepunkt bei $-182,94^\circ$ ergaben, können aus verschiedenen Gründen⁴⁾ nicht als einwandfrei betrachtet werden. Sie sind bei zwei Drucken in der Nähe von 785 mm Hg ausgeführt worden, so daß die Reduktion auf normalen Druck nur durch Extrapolation möglich ist.

1) W. Heuse und J. Otto, Ann. d. Phys. **2**. S. 1012. 1929.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**. S. 44. 1901; L. Holborn, Ann. d. Phys. **6**. S. 253. 1901; E. C. Baly, Phil. Mag. **49**. S. 517. 1900; M. W. Travers, G. Senter u. A. Jacquerod, Phil. Trans. **200**. S. 152. 1903.

3) F. G. Keyes, B. Townshend u. L. H. Young, Journ. Math. and Phys. Mass. Inst. of Techn. **1**. S. 243. 1922.

4) F. Henning und W. Heuse, Ztschr. f. Phys. **23**. S. 105. 1924.

Das Leidener Laboratorium hat über den Sauerstoffsiedepunkt drei Versuchsreihen veröffentlicht.¹⁾ Die zwei ersten Messungsreihen wurden in der dritten Abhandlung einer Neuberechnung unterzogen. So ergaben sich folgende Werte für den normalen Siedepunkt des Sauerstoffs:

	Jahr	Ursprüngl. Werte	Nach der Neuberech- nung
K. Onnes und Braak	1908	- 182,98 ₆ ⁰	- 182,97 ₉ ⁰
Cath	1918	- 182,95	- 182,95 ₄
Keesom, v. d. Horst und Jansen	1930	- 182,97 ₇	- 182,97 ₇

Infolge der Unsicherheit in der Reduktion der früheren Werte auf die zuletzt verwendete Temperaturskala wurde von den Leidener Beobachtern bei der Mittelbildung dem letzten Wert ein größeres Gewicht zuerkannt, so daß sich als Gesamtmittel $- 182,97_9^0 \pm 0,010^0$ ergab. Bei den letzten Meßreihen wurde unmittelbar mit einem Heliumthermometer gemessen, während bei der ältesten Reihe ein Widerstandsthermometer benutzt wurde, das zuvor an ein Wasserstoffthermometer geschlossen worden war.

In der Reichsanstalt ist der Sauerstoffsiedepunkt bisher zweimal gemessen worden.²⁾ Bei der ersten Meßreihe wurden zur Temperaturmessung an ein Wasserstoffthermometer geschlossene Widerstandsthermometer benutzt, bei der zweiten wurden die Temperaturen direkt mit einem Heliumthermometer gemessen. Es ergab sich als normale Siedetemperatur $- 182,974^0$ bzw. $183,00^0$.

Man könnte der Meinung sein, daß die Übereinstimmung zwischen den Leidener Messungen und denen der Reichsanstalt eine recht befriedigende sei, denn sie unterscheiden sich im Endresultat nur um etwa $0,01^0$. Diese gute Über-

1) H. Kamerlingh Onnes u. C. Braak, Comm. Leiden, Nr. 107a, 1908; P. G. Cath, Comm. Leiden Nr. 152d, 1918; W. H. Keesom, Miss H. van der Horst u. Miss A. F. J. Jansen, Comm. Leiden, Nr. 203b, 1930.

2) F. Henning, Ann. d. Phys. 43, S. 282. 1914; F. Henning und W. Heuse, Ztschr. f. Phys. 23, S. 105. 1924.

einstimmung ist aber, wie schon Henning¹⁾ kürzlich ausführte, nur eine scheinbare, da die beiden Laboratorien mit verschiedenen Spannungskoeffizienten rechneten. In Leiden benutzte man als Spannungskoeffizient des Heliums $\beta = 0,0036614$ und in Charlottenburg $\beta = 0,0036600$. Wendet man in beiden Berechnungen denselben Spannungskoeffizienten an, so vergrößert sich der Unterschied auf etwa $0,03^\circ$.

Auch beim Wasserstoffsiedepunkt weichen die älteren Beobachtungen²⁾ teilweise beträchtlich von den neueren Werten ab. Es liegen drei Meßreihen des Leidener Laboratoriums³⁾ vor, die zu den folgenden normalen Siedetemperaturen des Wasserstoffs führten:

	Jahr	Normale Siedetemperatur
K. Onnes und W. H. Keesom	1913	$-252,76^\circ$
P. G. Cath und K. Onnes . .	1918	$-252,70$
P. Martinez und K. Onnes . .	1922	$-252,74$

Bei der ersten Meßreihe wurden die Temperaturen mit einem an das Wasserstoffthermometer angeschlossenen Widerstandsthermometer, bei den späteren Reihen unmittelbar mit einem Heliumthermometer gemessen.

Die beiden bisherigen Versuchsreihen der Reichsanstalt⁴⁾, bei denen unmittelbar mit einem Heliumthermometer gemessen wurde, führten zu den Siedetemperaturen $-252,80^\circ$ bzw. $-252,78^\circ$.

Der Unterschied von $0,06^\circ$ in den Ergebnissen von Leiden und Charlottenburg vermindert sich bei Benutzung desselben Spannungskoeffizienten auf $0,04^\circ$.

Die Sublimationstemperatur des Kohlendioxyds ist nur zweimal gemessen worden. Henning⁵⁾ bestimmte den nor-

1) F. Henning, Ztschr. f. d. ges. Kälteind. **37**. S. 169. 1930.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc., London [A] **76**. S. 336. 1905;

M. W. Travers u. A. Jacquierod, Phil. Trans. [A] **200**. S. 155. 1903.

3) H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Leiden, Nr. 137d, 1913; P. G. Cath u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Nr. 152a, 1918; J. Palacios Martinez u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Nr. 156b, 1922.

4) F. Henning, Ztschr. f. Phys. **5**. S. 264. 1921; F. Henning und W. Heuse, Ztschr. f. Phys. **23**. S. 195. 1924.

5) F. Henning, Ann. d. Phys. **43**. S. 282. 1914.

malen Sublimationspunkt mit Hilfe eines Wasserstoffthermometers zu $-78,51^{\circ}$. Keyes und seine Mitarbeiter¹⁾ haben mit einem Wasserstoffthermometer bei einem Dampfdruck von 720,2 mm Hg $-79,17^{\circ}$ festgestellt. Durch Extrapolation gelangten sie zu den normalen Sublimationspunkt $-78,53^{\circ}$.

Für den Quecksilbererstarrungspunkt liegt eine größere Reihe von Beobachtungen vor, deren Ergebnisse sämtlich innerhalb $\frac{1}{10}^{\circ}$ liegen. Von den älteren Beobachtungen²⁾ seien vor allem die von Chappuis angeführt, die zur Erstarrungstemperatur $-38,80^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$ führten. Die Messungen wurden über Quecksilberthermometer an das Wasserstoffthermometer angeschlossen.

Die Versuche von Keyes und seinen Mitarbeitern³⁾ wurden mit Kupfer-Konstantan-Thermoelementen ausgeführt, die über das Stickstoffthermometer an ein Wasserstoffthermometer mit Quarzglasgefäß angeschlossen waren. Diese Messungen führten zur Erstarrungstemperatur $-38,90^{\circ}$.

In der Reichsanstalt sind zwei Reihen von Messungen⁴⁾ über den Erstarrungspunkt des Quecksilbers ausgeführt worden. Bei beiden Reihen wurden die Erstarrungstemperaturen mit Hilfe von Widerstandsthermometern ermittelt, für die die Gültigkeit der Calendarschen Formel vorausgesetzt war. Auf diese Art wurde als Erstarrungstemperatur des Quecksilbers $-38,891^{\circ}$ bzw. $-38,871$ festgestellt.

Auch die Messungen Wilhelms⁵⁾ sind nicht unmittelbar an ein Gasthermometer angeschlossen worden. Er benutzte ebenfalls Widerstandsthermometer, für die er die Gültigkeit der Callendarschen quadratischen Beziehung bis zum Temperaturgebiet des erstarrenden Quecksilbers annahm. Er ermittelte als Erstarrungspunkt des Quecksilbers $-38,873^{\circ} \pm 0,005^{\circ}$.

1) F. G. Keyes, B. Townshend u. H. Young, a. a. O.

2) R. W. Stewart, Phil. Trans. 153, S. 425. 1863; P. Chappuis, C. R. de la Conférence Générale, 1896, S. 29; C. Chree, Phil. Mag. 45, S. 225. 1898.

3) F. G. Keyes, B. Townshend u. H. Young, a. a. O.

4) F. Henning, Ann. d. Phys. 43, S. 282. 1914; F. Henning und W. Heuse, Ztschr. f. Phys. 23, S. 95. 1924.

5) R. M. Wilhelm, Bull. of Stand. 13, S. 655. 1916.

Die Annahme, daß die Callendar'sche Formel bis -40° gültig sei, stützte sich auf eine Untersuchung von Henning.¹⁾ Im Gegensatz dazu kam Holst²⁾ zu dem Ergebnis, daß die Callendar'sche Formel bei -40° um etwa $0,05^{\circ}$ zu tiefe Temperaturen ergäbe, während Beobachtungen von Henning und Heuse³⁾ mit denen Hennings in Einklang waren.

Versuchsanordnung

Die Anordnung der Meßeinrichtung, die in der Fig. 1 dargestellt ist, blieb im Prinzip die gleiche, wie sie zur Be-

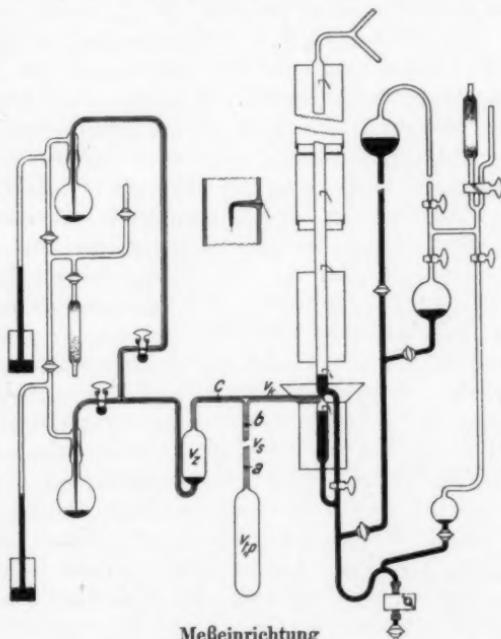


Fig. 1

stimmung der Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten benutzt worden war. In einigen Beziehungen wurde sie ver-

1) F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, S. 635. 1913.

2) G. Holst, Comm. Leiden, Nr. 148a, 1915.

3) F. Henning u. W. Heuse, Ztschr. f. Phys. **23**, S. 97. 1924.

bessert. Da das Gefäß $V_{t,p}$ und das Zusatzgefäß V_z aus Jenaer Glas 59^{III}, die gesamte übrige Apparatur aus gewöhnlichem Thüringer Glas bestand, waren früher zur Verbindung der verschiedenen Glassorten Siegellackkittungen verwendet worden. Es gelang, bei dem neuen Aufbau die beiden Glassorten durch Zwischenstücke aus Jenaer Glas 16^{III} zu verschmelzen. Die Gummischlauchverbindung zwischen Manometerrohr und Quecksilberreservoir wurde durch eine starre Glasrohrverbindung ersetzt. Durch Anordnung dreier Reservoirkolben in verschiedenen Höhen wurde es ermöglicht, alle notwendigen Einstellungen zu machen.

Als Thermostat diente bei der Bestimmung der Sauerstoff- und Wasserstofffestpunkte ein mit verflüssigtem Gas gefülltes eingebautes Vakuummantelgefäß. Mit Hilfe eines Druckreglers konnte der Siededruck und damit die Temperatur der siedenden Flüssigkeit beliebig eingestellt werden. Beim Sauerstoff sorgte ein durch einen Motor auf- und abbewegter Rührer für genügende Durchmischung der Thermostatenflüssigkeit.

Zur Bestimmung des Sublimationspunktes des Kohlendioxyds diente ein Bad von Petroläther, das durch flüssige Luft gekühlt wurde. Das Prinzip der Kühl- und Rührvorrichtung ist schon mehrfach beschrieben worden.¹⁾

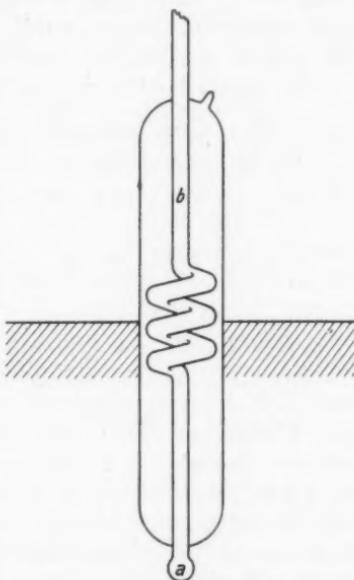
Bei der Bestimmung des Quecksilbererstarrungspunktes tauchten das Gasthermometergefäß oder das Widerstandsthermometer in ein doppelwandiges zylindrisches Gefäß mit Quecksilber, so daß das Quecksilber durch eine Luftsicht von dem umgebenden Thermostaten getrennt war. Wurde der Thermostat auf etwa fünf Grad unterhalb des Erstarrungspunktes abgekühlt, so trat zunächst eine Unterkühlung des Quecksilbers um einige zehntel Grad ein, die beim Beginn des Erstarrens schnell zurückging. Die Erstarrung des flüssigen Quecksilbers — benutzt wurden etwa 3,5 kg — ging so langsam vor sich, daß die Temperatur über eine Stunde auf einige tausendstel Grad konstant blieb.

Bei den drei tiefsten Festpunkten wurden in dem Thermostaten in Verbindung mit der gasthermometrischen Ablesung

1) F. Henning, Ztschr. f. Instrumentenkde. 33. S. 33. 1913; Ann. d. Phys. 40. S. 635. 1913.

zwei Widerstandsthermometer der in der Reichsanstalt üblichen Konstruktion¹⁾ und entsprechende Tensionsthermometer mitgemessen. Die Tensionsthermometer wichen von der üblichen Form nur insofern ab, als ein Teil von ihnen mit einem Vakuummantel umgeben war (Fig. 2). Dieser Mantel ließ als eigentliches Thermometergefäß nur einen Raum *a* von etwa 1 cm³ frei und erstreckte sich bis zu dem Gebiet, in dem Zimmertemperatur herrschte. Es kann angenommen werden, daß bei dieser Bauart kein Teil des Thermometers eine tiefere Temperatur hat als der Raum *a*, da dem durch den Mantel geschützten Teil durch das Glasrohr *b* Wärme zugeführt werden kann. Daher kann der gemessene Dampfdruck, welcher der kältesten Stelle des Thermometers entspricht, mit Sicherheit dem Ort *a* geordnet werden.

Der in den Tensionsthermometern verwendete Wasserstoff wurde direkt von flüssigem Wasserstoff abgepumpt. Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat im Vakuum gewonnen, so-



Tensionsthermometer

Fig. 2

1) Verwendet wurden die Platinwiderstandsthermometer PTR. 29 und PTR. 16, von denen das erste seit 1913 in Gebrauch und schon früher (F. Henning, Ann. d. Phys. 40. S. 647. 1913) beschrieben ist. PTR. 16 ist ein neues Thermometer, dessen Draht von 0,1 mm Durchmesser von der Firma Heraeus, Hanau, stammt und das auf ein Porzellankreuz von etwa 5 cm Länge gewickelt ist. Sein 0°-Widerstand beträgt etwa 11 Ohm. Die Umhüllungsrohre aus Glas sind bei beiden Thermometern an ihren oberen Enden durch Siegellack gasdicht verschlossen und mit Helium von $\frac{4}{5}$ Atmosphären bei 0° gefüllt.

dann mit Hilfe flüssigen Stickstoffs kondensiert und durch mehrfaches Destillieren gereinigt, wobei jeweils die zuerst verdampfenden und die zuletzt verbleibenden Bestandteile verworfen wurden. Kohlenoxyd wurde einer käuflichen Bombe entnommen und mit Hilfe flüssigen Stickstoffs verfestigt. Nachdem die nicht kondensierten Bestandteile des Bombengases abgepumpt waren, wurde der feste Rückstand mehrmals ähnlich wie beim Sauerstoff durch Destillieren gereinigt.

Das Quecksilber wurde im Vakuum destilliert.

Berechnung der Temperaturen

Das im Gasthermometer befindliche Helium erfüllt die Volumina $V_{t,p}$, V_z , V_k und V_s . Das Hauptvolumen $V_{t,p}$ reicht bis zur Marke a ; seine Auswägung mit Hilfe von Quecksilber ergab für einen Außendruck von 1 Atm., die Temperatur t^0 und den Innendruck $p_m \text{ Hg}$ das Volumen:

$$V_{t,p} = 121,230$$

$$\cdot (1 + 1,5942 \cdot 10^{-5} t + 0,001818 \cdot 10^{-5} t^2 + 4,8 \cdot 10^{-5} p) \text{ cm}^3.$$

Das anschließende schädliche Volumen V_s reicht bis zur Marke b und betrug $0,327 \text{ cm}^3$. Seine jeweilige durchschnittliche Temperatur wurde durch besondere Fadenthermometer bestimmt. Die übrigen Volumina V_k — zwischen den Marken b und c und den Meniskus im Manometerrohr — und das veränderliche Volumen V_z haben dieselbe Bedeutung wie in der mehrfach zitierten Abhandlung¹⁾ und sind ebenso wie dort von schmelzendem Eis umgeben. Bis zum 21. 8. 30 hatte V_k ein Volumen von $5,059 \text{ cm}^3$, danach infolge einer Reparatur von $5,709 \text{ cm}^3$.

Befindet sich das Hauptgefäß $V_{t,p}$ auf der Temperatur t^0 , V_z und V_k auf 0^0 und V_s auf der durchschnittlichen Temperatur t_s^0 , so hat das Meßgas, wenn der Druck p_t beträgt, das Volumen:

$$V_{t,p} + V_z + V_k + \frac{V_s}{1 + \beta t_s}.$$

Hat das Hauptgefäß und das schädliche Volumen die Temperatur 0^0 und den Druck p_0 , dann beträgt das Volumen desselben Meßgases

$$V_{0,p_0} + V_{z,0} + V_k + V_s.$$

1) W. Heuse u. J. Otto, a. a. O.

durch
uerst
teile
ombe
stigt.
ben-
nehr-
nigt.

die
 $V_{t, p}$
von
die
cm³.
zur
mitt-
meter
en b
ver-
der
dort
e V_k
atur
ur t^0 ,
spe-
das
die
men

Diejenige Gasmenge, die beim Druck p_t das Volumen

$$V_{z, t} + V_k + \frac{V_s}{1 + \beta t_s}$$

einnimmt, würde beim Druck p_0 das Volumen

$$\left(V_{z, t} + V_k + \frac{V_s}{1 + \beta t_s} \right) \cdot Q_v$$

einnehmen, wobei

$$Q_v = \frac{p_t}{p_0} \left[1 - \frac{1}{p_v} \frac{dp_v}{dp} (p_t - p_0) \right]$$

ist. Die Gasmenge, die bei t^0 und dem Druck p_t das Volumen $\mathfrak{B}_{t, p_t} = V_{t, p_t}$ einnimmt, würde bei 0° und p_0 das Volumen $\mathfrak{B}_{0, p_0} = V_{0, p_0} + V_{z, 0} + V_k + V_s - \left(V_{z, t} + V_k + \frac{V_s}{1 + \beta t_s} \right) \cdot Q_v$ besitzen.

Die Temperatur könnte berechnet werden nach der Formel:

$$(1) \quad \begin{cases} 1 + \beta t = \frac{\mathfrak{B}_{t, p_t} \cdot p_t}{\mathfrak{B}_{0, p_0} \cdot p_0} \\ = \frac{V_{t, p_t} \cdot p_t}{\left[V_{0, p_0} + V_{z, 0} + V_k + V_s - \left(V_{z, t} + V_k + \frac{V_s}{1 + \beta t_s} \right) Q_v \right] p_0}, \end{cases}$$

wenn $\frac{\mathfrak{B}_{t, p_t}}{\mathfrak{B}_{0, p_0}} = 1$ wäre.

Bei einer strengen Berechnung der Temperatur ist zu den Nennern der Gleichung (1) noch der Faktor

$$1 - x \cdot p_0 \left(1 - \frac{\mathfrak{B}_{0, p_0}}{\mathfrak{B}_{t, p_t}} \right)$$

hinzuzufügen.

Nach weiterer Umrechnung und Einführung erlaubter Näherungswerte geht dann die Gleichung (1) über in die Form

$$(2) \quad 1 + \beta t = \frac{\mathfrak{B}_{t, p_t}}{\mathfrak{B}_{0, p_0}} \cdot \frac{p_t}{p_0} + x \cdot \beta (t - t_Q)$$

in der x der Neigungswert der 0° -Isotherme des Heliums $x = 69,5 \cdot 10^{-5}$ und $t_Q = \left(\frac{p_t}{p_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\beta}$ ist.

Daraus ergibt sich für t die Gleichung:

$$(3) \quad t = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\mathfrak{B}_{t, p_t} \cdot p_t}{\mathfrak{B}_{0, p_0} \cdot p_0} - 1 \right) + x \cdot (t - t_Q).$$

Obgleich die Korrektionsgröße $\alpha \cdot (t - t_0)$ in den äußersten Fällen nur wenige tausendstel Grad erreicht, wurde sie doch bei allen Berechnungen berücksichtigt.

Bei der Bestimmung des Quecksilbererstarrungspunktes konnte die Versuchsanordnung auch als Thermometer konstanten Druckes benutzt werden. In diesem Falle wird die Temperatur berechnet nach der Formel:

$$t = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{V_{t,p}}{V_{0,p} + V_{z,0} - V_{z,t} + V_s - \frac{V_s}{1 + \alpha t_s}} \right] - 1.$$

In den Berechnungen wurde gesetzt: $\beta = 0,0036606$,
 $\alpha = 0,0036585$.

Zur Zurückführung der Temperaturangaben des Heliumthermometers auf die thermodynamische Skala wurden folgende Werte benutzt:

	-39°	-78°	-183°	-253°
$10^3 \cdot (t_{He} - t_{therm.})$ { für Therm. konst. Volumen	-2	-5	-18	-34
{ für Therm. konst. Druckes	-1	-	-	-

Die Abstände der Platin spitzen im Manometerrohr von der untersten im Gasraum befindlichen Spitze betragen:

Für Messungen beim	Bis zum 21. 8. 30	Vom 22. 8. 30 ab
Eispunkt	996,976 cm	999,772 "
Hg-Erstarrungspunkt	858,715 "	861,520 "
CO ₂ -Sublimationspunkt	716,666 "	719,461 "
O ₂ -Siedepunkt	334,725 "	337,539 "
H ₂ -Siedepunkt	—	79,161 "

Diese Zahlen sind die Mittel der von den beiden Beobachtern ermittelten Werte, die nirgends mehr als 0,01 mm voneinander abweichen.

Versuchsergebnisse

A. Wasserstoff

In der Tab. 1 sind die mit Wasserstoff erzielten Ergebnisse zusammengestellt. Spalte 2 enthält die thermodynamischen Temperaturen. Man gelangte zu ihnen, indem die nach Formel (3) berechneten gasthermometrischen Temperaturen mit den gasthermometrischen Korrekturen versehen wurden. Spalte 3

enthält die gleichzeitig beobachteten Drucke des Wasserstofftensionsthermometers. Die in Spalte 4 aufgeführten normalen Siedetemperaturen des Wasserstoffs t_N wurden berechnet nach der Formel¹⁾:

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,00449 (p - 760) + 0,8 \cdot 10^{-6} (p - 760)^2.$$

Das Gesamtmittel dieser Spalte beträgt $-252,780^\circ$. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittel bleiben, wie Spalte 5 zeigt, durchweg innerhalb $\pm 0,01^\circ$. Der aus diesen Abweichungen berechnete wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels beträgt $0,001^\circ$. Die Spalten 6 und 7 enthalten die Widerstandsverhältnisse $w = \frac{R_t}{R_0}$ der Platinwiderstandsthermometer PTR. 16 und PTR. 29. Mit Hilfe des Temperaturunterschiedes $-252,780^\circ - t_{\text{therm.}} = \Delta t$ können die Werte der Spalten 6 und 7 auf die normale Siedetemperatur reduziert werden, wobei sich nach den experimentellen Werten folgende Reduktionsformeln ergeben:

$$\Delta w_{16} = \Delta t \cdot 0,720 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta w_{29} = \Delta t \cdot 0,754 \cdot 10^{-3}.$$

Tabelle 1
Siedepunkt des Wasserstoffs

Datum	$t_{\text{therm.}}$ in $^\circ$	p mm Hg	t_N $p=760 \text{ mm}$ $\text{in } ^\circ$	Δt_N in $^\circ$	w_{16}	w_{29}	red. auf $-252,780^\circ$	
							w_{16}	w_{29}
2. 9. 30	-252,698	779,5	-252,785	-0,005	—	—	—	—
	-252,699	799,1	-252,783	-0,003	—	—	—	—
	-252,610	799,2	-252,785	-0,005	—	—	—	—
	-252,696	779,9	-252,785	-0,005	—	—	—	—
3. 10. 30 ^{a)}	-252,718	774,3	-252,782	-0,002	0,006713	0,007444	0,006668	0,007397
	-252,714	774,7	-252,780	0	0,006713	0,007444	0,006665	0,007394
	-252,775	760,6	-252,778	+0,002	0,006662	0,007395	0,006658	0,007391
	-252,775	760,4	-252,777	+0,003	0,006664	0,007392	0,006660	0,007387
	-252,854	744,2	-252,783	-0,003	0,006609	0,007335	0,006662	0,007391
	-252,718	773,3	-252,778	+0,002	0,006706	0,007436	0,006661	0,007389
	-252,643	789,1	-252,773	+0,007	0,006761	0,007494	0,006662	0,007391
	-252,645	790,0	-252,779	+0,001	—	—	—	—
2. 10. 30 ^{b)}	-252,796	756,2	-252,779	+0,001	0,006645	0,007374	0,006657	0,007386
	-252,796	756,1	-252,778	+0,002	—	—	—	—
Mittel		-252,780	—	—	—	—	0,006662	0,007391

1) W. Heuse, Ztschr. f. Phys. Chem. (A) 147. S. 282. 1930.

2) Neue Heliumfüllung des Gasthermometers.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Spalten 8 und 9 enthalten. Die Mittelwerte von w bei der normalen Siedetemperatur des Wasserstoffs betragen demnach:

$$w_{16} = 0,006662 \quad \text{und} \quad w_{29} = 0,007391.$$

B. Sauerstoff

Die in den Spalten 1—7 der Tab. 2 dargestellten Versuchsergebnisse mit Sauerstoff haben dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden Spalten der Tab. 1. Die Berechnung der nor-

Tabelle 2
Siedepunkt des Sauerstoffs

Datum	$t_{\text{therm.}}$ in °	p mm Hg	t_N $p=760 \text{ mm}$ in °	Δt_N in °	w_{16}	w_{29}	w_{29} red. auf — 182,962°
17. 6. 30	-182,591	790,1	-182,964	-0,002	—	0,24760	0,24598
	-182,599	788,8	-182,957	+0,005	—	0,24756	0,24601
	-182,608	788,4	-182,961	+0,001	—	0,24755	0,24602
	-182,610	787,7	-182,954	+0,008	—	—	—
	-182,621	786,9	-182,955	+0,007	—	—	—
	-182,965	759,7	-182,961	+0,001	—	0,24602	0,24604
	-182,976	759,2	-182,966	-0,004	—	0,24595	0,24599
	-182,933	762,6	-182,966	-0,004	—	0,24614	0,24600
	-182,938	761,9	-182,962	0	—	0,24613	0,24603
	-183,086	750,6	-182,967	-0,005	—	0,24551	0,24603
18. 6. 30	-183,086	750,4	-182,964	-0,002	0,24509	0,24551	0,24603
	-182,900	765,1	-182,964	-0,002	0,24589	0,24629	0,24601
	-182,733	778,4	-182,963	-0,001	0,24660	0,24700	0,24600
	-182,736	778,4	-182,966	-0,004	0,24659	0,24700	0,24600
	-183,296	734,4	-182,956	+0,006	0,24419	0,24460	0,24607
19. 6. 30 ¹⁾	-183,323	732,0	-182,965	-0,003	0,24407	0,24446	0,24601
	-182,856	768,8	-182,967	-0,005	—	—	—
	-182,859	768,1	-182,961	+0,001	—	0,24646	0,24602
	-183,012	756,5	-182,968	-0,006	—	0,24580	0,24599
	-183,159	745,2	-182,972	-0,010	—	0,24517	0,24598
16. 10. 30 ²⁾	-182,946	761,0	-182,959	+0,003	—	0,24613	0,24607
	-182,938	761,4	-182,954	+0,008	—	0,24616	0,24608
	-182,761	775,5	-182,954	+0,008	—	0,24693	0,24607
	-182,758	776,1	-182,959	+0,003	—	0,24694	0,24603
	-183,091	749,5	-182,958	+0,004	—	0,24547	0,24605
	-183,094	749,5	-182,961	+0,001	—	0,24550	0,24608
	Mittel	— 182,962	—	—	—	—	0,24603

1) Sauerstofffüllung des Tensionsthermometers erneuert.

2) Spitzenabstände und V_4 verändert.

malen Siedetemperatur des Sauerstoffs aus den Angaben des Tensionsthermometers (Spalte 4) wurde mit Hilfe der Gleichung¹⁾

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,0126 (p - 760) + 6,5 \cdot 10^{-6} (p - 760)^2$$

durchgeführt. Das Gesamtmittel dieser Spalte beträgt $-182,962^\circ$. Auch hier bleibt die Abweichung der Einzelwerte vom Mittel (Spalte 5) durchweg innerhalb $\pm 0,01^\circ$. Der wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels beträgt $\pm 0,001^\circ$. Die Reduktion des Widerstandsthermometers PTR. 29 auf die normale Siedetemperatur geschah mit Hilfe der Beziehungen²⁾:

$$\Delta w_{29} = \Delta t \cdot 4,33 \cdot 10^{-3}.$$

Tabelle 3
Sublimationspunkt des Kohlendioxyds

Datum	$t_{\text{therm.}}$ in $^\circ$	p mm Hg	t_N $p = 760 \text{ mm}$ in $^\circ$	Δt_N in $^\circ$
2. 7. 30	- 80,408 - 78,549 - 78,475 - 78,401 - 78,401 - 77,849 - 78,568 - 78,606 - 78,327 - 78,341 - 78,527 - 78,505 - 78,538 - 78,551 - 78,491 - 78,246 - 78,300 - 78,743 - 78,473	648,4 755,2 759,3 766,4 765,2 800,4 755,1 752,1 768,7 768,6 757,3 758,7 756,4 756,4 761,1 774,0 770,8 744,7 760,7	- 78,492 - 78,472 - 78,464 - 78,503 - 78,484 - 78,475 - 78,490 - 78,479 - 78,465 - 78,477 - 78,484 - 78,484 - 78,481 - 79,494 - 78,509 - 78,467 - 78,471 - 78,497 - 78,484	- 0,009 + 0,011 + 0,019 - 0,020 - 0,001 + 0,008 - 0,007 + 0,004 + 0,018 + 0,006 - 0,001 - 0,001 + 0,002 - 0,011 - 0,026 + 0,016 + 0,012 - 0,014 - 0,001
7. 8. 30 ⁴⁾			Mittel - 78,483	-
14. 10. 30 ⁵⁾				

1) F. Henning u. J. Otto, Ztschr. f. Phys. 49, S. 742. 1928.

2) F. Henning, Temperaturmessung, Handb. d. Phys., Bd. 9, S. 582

(Tab. 16).

3) Kohlendioxydfüllung des Tensionsthermometers erneuert.

4) Neue Heliumfüllung des Gasthermometers.

5) Spitzenabstände und V_s verändert.

Als Gesamtmittel ergibt sich demnach bei

$$-182,962: w_{29} = 0,24603.$$

Da die durchschnittliche Differenz $w_{29} - w_{16} = 0,00040$ ist, gilt bei derselben Temperatur für PTR. 16: $w_{16} = 0,24563$.

C. Kohlendioxyd

Beim Kohlendioxyd konnten Meßreihen, bei denen neben dem Heliumthermometer zu gleicher Zeit Widerstands- und Tensionsthermometer beobachtet wurden, nur am 29. 7. 30 und 2. 8. 30 ausgeführt werden. Die Ergebnisse sind daher in zwei Tabellen dargestellt worden. Die Tab. 3 enthält die Vergleichungen des Heliumthermometers mit dem Tensionsthermometer. Die Berechnung der normalen Sublimationstemperatur t_N erfolgte mit Hilfe der Formel¹⁾:

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,01595(p - 760) + 11 \cdot 10^{-6}(p - 760)^2.$$

Für die normale Sublimationstemperatur des CO₂ ergibt sich als Gesamtmittel der Spalte 4: — 78,483°. Der wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels ist ± 0,002°.

Tab. 4 enthält die Vergleichungen zwischen Widerstands- und CO₂-Tensionsthermometer. Die Reduktion auf den normalen Druck wurde mit Hilfe der Formel $\Delta w_{29} = \Delta w_{16} = \Delta t \cdot 4,08 \cdot 10^{-3}$ ausgeführt. Als Gesamtmittel ergab sich für die normale Sublimationstemperatur:

$$w_{29} = 0,68409; \quad w_{16} = 0,68389.$$

D. Quecksilbererstarrungspunkt

Der Quecksilbererstarrungspunkt wurde auf zwei Arten bestimmt. Bei der ersten direkten Methode wurde das Heliumthermometer unmittelbar in das erstarrende Quecksilber getaucht (Tab. 5a). Das Mittel der mit dem Thermometer konstanten Volumens gewonnenen Werte beträgt — 38,832°.

Bei der zweiten Methode wurden in einem Petrolätherthermostaten die Widerstandsverhältnisse in Verbindung mit dem Gasthermometer gemessen (Tab. 5c). Mit Hilfe der Beziehung $\Delta t = \frac{\Delta w}{4,02 \cdot 10^{-3}}$ wurden dann die Temperaturen er-

1) F. Henning, ebenda, S. 600.

Tabelle 4
Sublimationspunkt des Kohlendioxyds

Datum	p mm Hg	w_{29}	w_{16}	w_{29} red. auf 760 mm Hg	w_{16} red. auf 760 mm Hg
3. 7. 30	726,6	0,68416	0,68399	0,68399	0,68382
	740,1	0,68275	0,68255	0,68406	0,68386
	808,8	0,68722	0,68693	0,68415	0,68386
	802,7	0,68685	0,68669	0,68415	0,68399
	713,2	0,68101	0,68073	0,68414	0,68386
	692,2	0,67933	0,67916	0,67395	0,68378
9. 7. 30	688,8	0,67920	0,67903	0,67406	0,68389
	763,7	0,68419	0,68405	0,68395	0,68380
	763,3	0,68432	0,68414	0,68410	0,68392
	825,5	0,68826	0,68811	0,68419	0,68404
	827,9	0,68833	0,68813	0,68412	0,68392
	10. 7. 30	759,9	0,68403	0,68384	0,68404
29. 7. 30 ¹⁾	762,4	0,68410	0,68394	0,68394	0,68378
	764,0	0,68439	0,68421	0,68413	0,68795
	755,1	0,68376	0,68351	0,68408	0,68383
	752,1	0,68356	0,68340	0,68408	0,68392
	768,7	0,68471	0,68444	0,68415	0,68388
	768,6	0,68470	0,68444	0,68415	0,68389
7. 8. 30 ²⁾	757,3	0,68394	0,68370	0,68411	0,68387
	758,7	0,68402	0,68381	0,68411	0,68390
	756,4	0,68391	0,68359	0,68414	0,68382
	756,4	0,68390	0,68357	0,68413	0,68380
	761,1	0,68408	0,68387	0,68411	0,68380
	757,7	0,68390	0,68379	0,68405	0,68394
28. 10. 30 ³⁾	752,9	0,68357	0,68346	0,68403	0,68392
	740,1	0,68279	0,68267	0,68410	0,68398
	739,4	0,68274	0,68262	0,68410	0,68398
	749,0	0,68345	0,68332	0,68417	0,68404
	752,8	0,68371	0,68358	0,68418	0,68405
				0,68409	0,68389

mittelt, die dem w -Wert der Platinthermometer im erstarrenden Quecksilber (Tab. 5 b) entsprechen. Der hierbei gewonnene Mittelwert — 38,831° befindet sich mit dem unmittelbar gemessenen Wert in Übereinstimmung.

Die Tabellen 5a und 5c zeigen weiter, daß die Bestimmungen mit Hilfe des Gasthermometers konstanten Volumens bzw. konstanten Druckes keinen systematischen Unterschied erkennen lassen.

- 1) Kohlendioxydfüllung des Tensionsthermometers erneuert.
- 2) Neue Heliumfüllung des Gasthermometers.
- 3) Spitzentabstände und V_s verändert.

Tabelle 5

Erstarrungspunkt des Quecksilbers

a) He-Thermometer im erstarrenden Quecksilber b) R_t/R_0 gemessen im erstarrenden Quecksilber

Datum	$t_{\text{therm.}}$		Datum	w_{20}	w_{16}
	Therm. konst. Vol. in °	Therm. konst. Drucks			
1. 11. 30	- 38,836	—	2. 8. 30	0,84467	0,84459
4. 11. 30	- 38,845	—	5. 11. 30	0,84470	0,84464
14. 11. 30	- 38,829	—	Mittel	0,84469	0,84462
17. 11. 30	- 38,822	- 38,819			
17. 11. 30	- 38,826	- 38,825			
Mittel	- 38,832				

c) R_t/R_0 gemessen im Thermostaten in der Nähe des Hg-Erstarrungspunktes

Datum	$t_{\text{therm.}}$		$t_{\text{therm.}}$ Mittel in °	w_{20}	w_{16}	$t_{\text{therm.}}$	
	Therm. konst. Vol. in °	Therm. konst. Drucks in °				red. auf w_{20} norm. in °	red. auf w_{16} norm. in °
3. 1. 31	- 38,387	- 38,389	- 38,388	0,84649	0,84641	- 38,836	- 38,833
16. 1. 31	- 39,103	- 39,102	- 39,102	0,84358	0,84356	- 38,826	- 38,838
16. 1. 31	- 39,798	- 39,800	- 39,799	0,84080	0,84069	- 38,832	- 38,821
Mittel	- 38,831		- 38,831				

E. Beziehungen zwischen thermodynamischer und gesetzlicher Skala

Werden die Platinthermometer PTR. 29 und PTR. 16 nach den gesetzlichen Vorschriften bestimmt, so ergeben sich für Temperaturen zwischen 0° , und -183° die Beziehungen¹⁾:

1) In der Beziehung nach Callendar und van Dusen

$$w = 1 + \alpha(100 + \delta) \frac{t}{100} - \alpha \delta \left(\frac{t}{100} \right)^2 - \alpha \beta \left(\frac{t}{100} \right)^3 \left[\frac{t}{100} - 1 \right]$$

sind für die beiden Thermometer folgende Konstanten einzusetzen:

	α	δ	β
PTR. 29	0,00391460	1,485	0,1107
PTR. 16	0,00391583	1,492	0,1132

$w_{29} = 1 + 0,00397270 \cdot t - 0,5810 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 4,333 \cdot 10^{-12} (t - 100) t^3$
und

$$w_{16} = 1 + 0,00397427 \cdot t - 0,5844 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 4,431 \cdot 10^{-12} (t - 100) t^3.$$

Tabelle 6
Vergleich der Temperaturskalen

w	$t_{\text{therm.}}$ in $^{\circ}$	$t_{\text{gesetzl.}}$ in $^{\circ}$	Δt in $^{\circ}$	$t_{\text{Callendar}}$ in $^{\circ}$	Δt in $^{\circ}$
Thermometer PTR. 29					
0,84469	- 38,832	- 38,863	+ 0,031	- 38,873	+ 0,041
0,84649	- 38,387	- 38,415	+ 0,028	- 38,425	+ 0,038
0,84358	- 39,103	- 39,139	+ 0,036	- 39,149	+ 0,046
0,84080	- 39,798	- 39,830	+ 0,032	- 39,840	+ 0,042
		Mittel	+ 0,032		+ 0,042
0,68409	- 78,483	- 78,523	+ 0,040	-	-
Thermometer PTR. 16					
0,84462	- 38,832	- 38,866	+ 0,034	- 38,873	+ 0,041
0,84641	- 38,387	- 38,420	+ 0,033	- 38,429	+ 0,042
0,84356	- 39,103	- 39,129	+ 0,026	- 39,137	+ 0,034
0,84069	- 39,798	- 39,843	+ 0,045	- 39,851	+ 0,053
		Mittel	+ 0,034		+ 0,042
0,68389	- 78,483	- 78,535	+ 0,052	-	-

Tab. 6 gibt für die beobachteten Werte von w (Spalte 1) die in der thermodynamischen Skala gemessenen Temperaturen (Spalte 2). In den weiteren Spalten sind diesen Temperaturen diejenigen gegenübergestellt, die sich nach den gesetzlichen Vorschriften und für den Quecksilbererstarrungspunkt nach der Callendarschen Beziehung berechnen lassen.

Die Berechnungsmethoden ergeben tiefere Temperaturen als die Beobachtungen, und zwar sind in der Nähe des Quecksilbererstarrungspunktes die nach den gesetzlichen Vorschriften berechneten Temperaturen für beide Thermometer im Mittel um $0,033^{\circ}$, die nach Callendar berechneten um $0,042^{\circ}$ tiefer als die beobachteten.

Bei $-78,483^{\circ}$ sind im Mittel die nach den gesetzlichen Vorschriften berechneten Temperaturen um $0,046^{\circ}$ tiefer.

Für w_{29} liegen aus früheren Jahren folgende Beobachtungsdaten vor:

Tabelle 7

Beobachtungs-jahr	Sauerstoff-siedepunkt	Wasserstoff-siedepunkt	Quecksilber-erstarrungspunkt
1914 ¹⁾	0,24611	—	—
1921 ²⁾	—	0,007398	—
1924 ³⁾	0,24610	0,007414	0,84471
1927 ⁴⁾	0,24607	0,007395	—
1931	0,24603	0,007391	0,84469

Zusammenfassung

Mit einem Heliumthermometer wurde in der thermodynamischen Skala

der Erstarrungspunkt des Quecksilbers bei $-38,832^{\circ}$

„ normale Sublimationspunkt von

Kohlendioxyd bei $-78,483^{\circ}$

„ normale Siedepunkt des Sauerstoffs bei $-182,962^{\circ}$

„ normale Siedepunkt des Wasserstoffs bei $-252,780^{\circ}$

gefunden.

Die aus den Angaben zweier Platinwiderstandsthermometer nach den gesetzlichen Vorschriften berechneten Temperaturen weichen bei -39° und -78° um nicht mehr als $0,05^{\circ}$ von den in der thermodynamischen Skala gemessenen ab. Die berechneten Temperaturen liegen tiefer als die mit dem Heliumthermometer beobachteten.

1) F. Henning, Ann. d. Phys. **43**, S. 282. 1914.

2) F. Henning, Ztschr. f. Phys. **5**, S. 264. 1921.

3) F. Henning u. W. Heuse, Ztschr. f. Phys. **23**, S. 105. 1924.

4) F. Henning, Ztschr. f. Phys. **40**, S. 775. 1927.

(Eingegangen 10. März 1931)

Zur Theorie der möglichen Wirkung von Strahlung auf Atomkerne

Von G. I. Pokrowski

(Mit 2 Figuren)

Hier wird eine mögliche Wirkung kurzwelliger Strahlung auf Atomkerne betrachtet. Diese Wirkung besteht darin, daß die Kraftfelder des Kerns und Quants in solcher Weise sich überlagern, daß eine entsprechende Potentialschwelle geändert wird und geladene Teilchen positiver Energie aus dem Kerne ins Freie kommen können.

Im Zusammenhange mit einigen meiner Experimente über die Wirkung kurzwelliger Strahlung auf Atomkerne wurden unter anderen Fragen aufgestellt, welcher Art diese Wirkung sein könnte.¹⁾ Es ist hier nämlich die Schwierigkeit folgender Art vorhanden.

Falls ein beobachtbarer Effekt durch die Wirkung von kurzweligen Strahlen auf Atomkerne hervorgerufen werden könnte, müßte man eine relativ große Absorptionsfähigkeit der Kerne für solche Strahlung zulassen. Das widerspricht aber vielen theoretischen und experimentellen Tatsachen, insbesondere, wenn man einen Effekt nicht nur bei γ -Strahlen, sondern auch bei Röntgenstrahlen zuläßt. Es muß somit der größte Teil des genannten Effekts nicht durch Absorption hervorgerufen sein. Mit anderen Worten muß die Wirkung des Quants eine solche sein, daß dieses Quant keine Energie verliert. Prinzipiell kann es sich dabei nur um die Auslösung von exothermen Prozessen handeln. Dabei kann nicht nur eine Absorption gleich Null, sondern auch eine negative Absorption, also eine Zunahme der Strahlungsenergie eintreten.

1) N. Feather, Phys. Rev. **35**, S. 705, 1930; H. Herszfinkel und H. Dobrowolska, Ztschr. f. Phys. **62**, S. 432, 1930.

Da das Zerspalten von radioaktiven Kernen, sowie von Kernen schwererer nicht radioaktiver Elemente¹⁾ exotherm ist, so ist es berechtigt, hier über ähnliche Erscheinungen zu sprechen. Es ist auch möglich näher den Mechanismus einer solchen Erscheinung zu betrachten.

Obwohl über die Struktur von Atomkernen sehr vieles geschrieben ist, ist es bisher nicht möglich, etwas Endgültiges über die Einzelheiten dieser Struktur zu sagen. Man muß sich somit mit ganz allgemeinen Tatsachen begnügen.

Es dürfte wohl zugelassen werden, daß die einzelnen Bestandteile des Kerns, Protonen und Elektronen, in verschiedenen Entfernung vom Kernzentrum sich befinden. Da aber die Dimensionen der Kerne nicht größer sind als der klassische Halbmesser des Elektrons, ist es kaum berechtigt über die Bewegung diskreter Teilchen im Kerne zu sprechen. Es ist aber jedenfalls nicht möglich, daß die Ladungsdichte im Kern ganz konstant wäre. Somit muß diese Dichte gewissen Schwankungen unterworfen sein. Wenn man dabei wie gewöhnlich dem Kerne eine kugelsymmetrische Struktur zuschreibt, so erhält man in erster Näherung ein System von verschiedenen geladenen konzentrischen Sphären. Da in den Kernen Protonen und Elektronen anwesend sind, so müssen die genannten Sphären teils positiv und teils negativ geladen sein.

Jetzt gehen wir zur potentiellen Energie eines geladenen Teilchens als Funktion des Abstands vom Kernzentrum über. Gewöhnlich wird diese Funktion folgendermaßen ausgedrückt:

$$E = \frac{l_1 \cdot l_2}{r} - \frac{K}{r^n},$$

wo l_1 die Ladung des Teilchens, l_2 die Ladung des Kerns, r der Abstand vom Teilchenzentrum bis zum Kernzentrum, K und n Konstanten, wobei $n > 1$ ist.

Bei der obenerwähnten Sphärenstruktur des Kerns erhält man dagegen:

$$E = l_1 \sum_i \frac{l_m}{r_m} + \frac{l_1}{r} \sum_p l_p - \frac{K}{r^n}.$$

1) Vgl. G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, S. 632. 1930;
G. I. Pokrowski, Ztschr. f. Phys. **63**, S. 561. 1930.

Hier sind l_m die Sphärenladungen, deren Halbmesser r_m größer als r sind, l_p Ladungen mit entsprechenden Halbmessern $r_p < r$.

Die Werte von l_m und l_p sind positiv und negativ. Deshalb muß die Funktion

$$E = f(r)$$

durch eine Kurve dargestellt werden, deren allgemeiner Charakter in Fig. 1 wiedergegeben ist. Es kann somit die gesamte Potentialschwelle in eine Reihe kleinerer Schwellen zerfallen. Falls das Herausschleudern des entsprechenden Teilchens exotherm ist, muß sich in Fig. 1 dieses Teilchen in einer gewissen Höhe E_n befinden. Dabei kann das Teilchen in verschiedenen passenden Stellen zwischen zwei Potentialschwellen eine längere Zeit verweilen.

Um die Teilchen in irgendwelcher Weise im Kerne zu beeinflussen, ist es nötig den Gang der Kurve $E = f(r)$ durch Überlagerung eines äußeren Feldes zu ändern oder das Niveau E_n durch Energiezufuhr zu heben. So wird z. B. bei der Atomzertrümmerung durch α -Teilchen die nötige Hebung der Protonen durch die Energie dieser Teilchen bedingt. Doch ist dabei wahrscheinlich unmöglich, einen größeren Effekt (insbesondere bei schwereren Kernen) zu erzielen, wegen der Abstoßung des Kerns und des α -Teilchens. Infolge dieser Abstoßung wird selten eine bedeutende Näherung des Teilchens an den Kern erhalten, bei welcher nur eine entsprechende Energieübertragung entstehen kann.

Ganz anders sind die Verhältnisse beim „Durchgehen“ von Strahlungsquanten durch den Kern. Ist die entsprechende Wellenlänge groß im Vergleich mit den Kerndimensionen (was für alle Strahlungsarten, außer den härtesten γ -Strahlen und Höhenstrahlen, gültig bleibt), so kann der Kern die Fortpflanzungsrichtung des Quants kaum beeinflussen. Deshalb bekommt man hier eine besonders günstige Überlagerung der

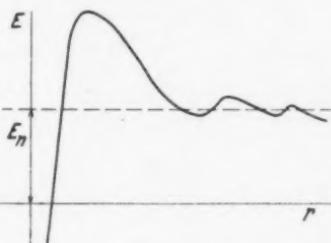


Fig. 1

Kraftfelder, ohne daß dabei eine Energieübertragung stattfinden wird.

Das wird zu einer Deformation der Kurve in Fig. 1 führen. Es wird sozusagen das Kratermodell des Kerns ein „Erdbeben“ erleiden. Die dabei mögliche Senkung der Potentialschwellen kann die Wahrscheinlichkeit des Durchgangs entsprechender Teilchen sehr vergrößern. Es ist dabei möglich, daß Teilchen, welche sich bereits hinter dem äußersten „Kraterwall“ befinden, ins Freie gelangen können.

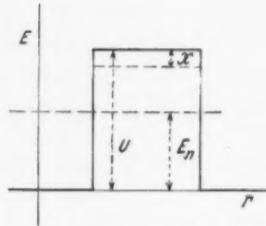


Fig. 2

Bei sehr kurzweligen Quanten können dabei die Potentialschwellen so verkleinert werden, daß ein direktes Überspringen der Teilchen möglich wird, die Höhe der Schwelle wird also kleiner als die Energie des Teilchens. Andernfalls wird die Diffusionswahrscheinlichkeit durch die Schwelle entsprechend geändert

und zwar immer verkleinert. Man hat z. B. für den einfachsten Fall einer rechteckigen Potentialschwelle (Fig. 2) von der Höhe U und Breite r eine Zerfallskonstante nach Gamow¹⁾:

$$\lambda = A \cdot e^{-B(\sqrt{U - E_n}) \cdot r},$$

wo A und B gewisse Konstanten bedeuten. Wird jetzt U um einen Wert x geändert, so ergibt sich:

$$\lambda' = A \cdot e^{-B(\sqrt{U - E_n} - x) \cdot r}.$$

Ist x klein im Vergleich mit $U - E_n$, so kann geschrieben werden:

$$\lambda' = A \cdot e^{-B\left(\sqrt{U - E_n} - \frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{U - E_n}}\right) \cdot r}.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = e^{+\frac{Bx r}{2\sqrt{U - E_n}}}.$$

Falls Quanten durch den Kern sich fortpflanzen, wird im allgemeinen x positive und negative Werte annehmen. Der mittlere Wert von λ'/λ wird dann gleich:

1) G. Gamow, Ztschr. f. Phys. 51, S. 204. 1928.

$$\left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)_m = \frac{e^{\frac{Bx}{2\sqrt{U-E_n}}} + e^{-\frac{Bx}{2\sqrt{U-E_n}}}}{2} = \cos \operatorname{hyp} \frac{Bx}{2\sqrt{U-E_n}}$$

$$= 1 + \frac{B^2 x^2 r^2}{8(U-E_n)} + \frac{B^4 x^4 r^4}{384(U-E_n)^2} + \frac{B^6 x^6 r^6}{46080(U-E_n)^3} + \dots > 1$$

sein.¹⁾ Es wird somit immer eine Beschleunigung des Zerfalls stattfinden.

Im Falle einer komplizierteren Potentialschwelle ergibt sich entsprechend:

$$\left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)_m = \cos \operatorname{hyp} \left(\frac{B}{2} \int_{r_1}^{r_2} \frac{x}{\sqrt{U-E_n}} dr \right) > 1.$$

Auf Grund der erhaltenen Formeln läßt sich auch die mögliche Größenordnung des Effekts in verschiedenen Fällen berechnen. Da

$$B = \frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{2m}$$

ist (m -Masse des Teilchens), so ergibt sich für α -Teilchen

$$\Delta \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)_m = \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)_m - 1 = \sim 10^{31} \cdot r^2 \frac{x}{U-E_n} x.$$

Ist z. B.

$$r = \sim 10^{-12} \text{ cm},$$

$$\frac{x}{U-E_n} = \sim 10^{-2}$$

und

$$x = \sim 10^{-8} \text{ erg}.$$

so erhält man

$$\Delta \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right) = \sim 10^{-3}.$$

Alles das kann zu einem beobachtbaren Effekt führen, insbesondere, wenn eine Wirkung der Quanten auch auf teilweise durch die Potentialschwellen diffundierte Teilchen zugelassen werden kann, bzw. die Potentialschwelle in mehrere Schwellen zerfällt.

Jetzt kann auch die Theorie für den Fall eines Strahlungsfeldes erweitert werden. Denn alles früher Gesagte ist selbst-

1) Bei einer kugelsymmetrischen Schwelle muß selbstverständlich an Stelle von x eine effektive Größe eingestellt werden.

verständlich nur für die Zeit gültig, wenn sich die Kraftfelder des Kerns und des Quants summieren. Da der Raum im allgemeinen nicht lückenlos mit Quanten erfüllt ist, so muß der beschriebene Effekt entsprechend verkleinert werden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Kern sich „in einem Quant befindet“ ist gleich dem Verhältnis:

$$\frac{q}{Q},$$

wo q das Volumen des Quants und Q das Volumen, in welchem sich ein Quant befindet, bedeuten. Somit muß in

$$\frac{Q}{q} - 1 \text{ Fällen } \frac{\lambda'}{\lambda} = 1$$

sein, und entsprechend in einem Falle annähernd

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = 1 + \frac{B_1^2 x^2 r^2}{U - E_n}$$

sein, wo $B_1^2 = \frac{B^2}{8}$ ist, falls man von komplizierterer Struktur des Quants absieht.

Der entsprechende Mittelwert ist dann:

$$\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)_0 = 1 + \frac{B_1^2 q x^2 r^2}{Q(U - E_n)}.$$

Würde man weiter annehmen, daß

$$q = \xi \lambda^3$$

ist, wie es öfters angenommen wird¹⁾, und daß

$$Q = \frac{\eta_1 h v}{J} = \frac{\eta_2}{J \lambda}$$

ist, wo J die Intensität der Strahlung, η_1 , η_2 Konstanten und λ die Wellenlänge bedeuten, so ergibt sich

$$\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)_0 = 1 + \frac{B_1^2 \xi \lambda^4 x^2 J r^2}{\eta_2 (U - E_n)};$$

oder bei der Annahme, daß $x = h v = \frac{\hbar c}{\lambda}$ ist:

$$\left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)_0 = 1 + \varphi \frac{J \lambda^2 r^2}{U - E_n}$$

(φ ist eine entsprechende Konstante).

1) Bezüglich der Literatur darüber vgl. z. B. G. I. Pokrowski, Ztschr. f. Phys. 51, S. 730. 1928.

Ist der Kern solcher Art, daß der Zerfall nur beim gleichzeitigen Herausschleudern von α -Teilchen und Elektronen sich vollziehen kann¹⁾, so muß die Wirkung der Quanten noch bedeutender sein. Bei Überlagerung eines gleichartigen Feldes wird nämlich das Kernfeld so deformiert, daß gleichzeitig die Elektronen von einer Seite und das α -Teilchen von der andern den Kern verlassen können. Somit werden die Wahrscheinlichkeiten des Herausschleuderns aller Teilchen gleichzeitig geändert.

Im Falle von zwei Elektronen und einem α -Teilchen, insgesamt drei Teilchen, und bei der Annahme, daß die Änderungen der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten

$$\Delta \lambda_1 = \sim a x,$$

$$\Delta \lambda_2 = \sim b x,$$

$$\Delta \lambda_3 = \sim c x$$

sind, ergibt sich nach dem Theorem der Multiplikation von Wahrscheinlichkeiten

$$\begin{aligned} \lambda + \Delta \lambda &= (\lambda_1 + \Delta \lambda_1)(\lambda_2 + \Delta \lambda_2)(\lambda_3 + \Delta \lambda_3) \\ &= \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + (\lambda_1 \lambda_2 c + \lambda_1 \lambda_3 b + \lambda_2 \lambda_3 a)x \\ &\quad + (\lambda_3 ab + \lambda_2 ac + \lambda_1 bc)x^2 + abcx^3, \end{aligned}$$

somit ist im Falle von drei Teilchen $\Delta \lambda$ eine Funktion von x dritter Potenz.

Man erhält daraus:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \left(\frac{a}{\lambda_1} + \frac{b}{\lambda_2} + \frac{c}{\lambda_3} \right) x + \left(\frac{ab}{\lambda_1 \lambda_2} + \frac{ac}{\lambda_1 \lambda_3} + \frac{bc}{\lambda_2 \lambda_3} \right) x^2 + \frac{abc}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} x^3.$$

Sind $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ und a, b, c einander gleich, so erhält man ungünstigenfalls eine dreifache Vergrößerung von $\Delta \lambda$ bei den beschriebenen Verhältnissen in bezug auf $\Delta \lambda_1$.

Außer dem beschriebenen Mechanismus der Wirkung von Quanten auf Atomkerne ist hier noch eine ganz andere Möglichkeit vorhanden. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß in den Kernen gewisse stabile Quantenniveaus für die entsprechenden Teilchen existieren. Dabei müssen, wie gewöhnlich, die möglichen Weglängen der Teilchen einer ganzen

1) G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) 126, S. 632. 1930.

Zahl von Phasenwellen gleich sein. Es ist nun ein solcher Fall leicht denkbar, wenn die Quantenniveaus auf beiden Seiten einer Potentialschwelle nur wenig verschieden sind. Wird jetzt die Schwelle durch ein Quant in früher beschriebener Weise deformiert, so müssen diese Niveaus sich auch entsprechend verändern. Es kann dabei ein solcher Zustand eintreten, daß die Niveaus gleich hoch werden. In einem solchen Falle tritt aber eine Resonanzerscheinung auf und die Übergangswahrscheinlichkeit des Teilchens durch die Schwelle steigt außerordentlich stark an. Das muß selbstverständlich zu einer großen Beschleunigung des möglichen Zerfalls des Kerns führen.

Alles Gesagte zeigt, daß vom theoretischen Standpunkte mehrere Wirkungsarten der Strahlung auf Atomkerne möglich sind und es ist schwer a priori zu behaupten, daß in allen Fällen der Effekt unbeobachtbar klein sein müßte.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Mitteilung können folgendermaßen zusammengefaßt werden. Ganz abgesehen von jedem Experimentalergebnis und bei ganz allgemeinen Annahmen über die Art der Erscheinungen im Kern, kann gezeigt werden, daß *exotherme Atomzertrümmerungsprozesse durch Bestrahlung beschleunigt werden müssen*. Der dabei entstehende Effekt muß immer positiv sein, doch bleibt seine absolute Größe ohne nähere Kenntnis der Kernstruktur unbekannt. Im allgemeinen kann diese Größe (bei weicheren Strahlen insbesondere) nicht bedeutend sein, wenn man die möglichen Resonanzeffekte nicht in Betracht zieht.

Moskau, Röntgentechnische Abteilung des Elektrotechnischen Staatsinstituts. November 1930.

(Eingegangen 23. Februar 1931)

rne

her

len

nd.

be-

ich

Zu-

em

die

elle

ich

des

ekte

ich

len

ßen

eri-

die

laß

be-

uß

ere

ann

be-

cht

ch-